

VŠB – Technická univerzita Ostrava

Univerzitní studijní programy

Vliv prostředí na stabilitu montmorillonitu

Environmental effect on montmorillonite stability

Bakalářská práce

Autor: Nikol Křenková

Vedoucí práce: prof. Ing. Jana Seidlerová, CSc.

Konzultant: Ing. Klára Drobíková, Ph.D.

Ostrava 2018

Zadání bakalářské práce

Student: **Nikol Křenková**
Studijní program: B3942 Nanotechnologie
Studijní obor: 3942R001 Nanotechnologie
Téma: **Vliv prostředí na stabilitu montmorillonitu**
Environment effect on montmorillonite stability
Jazyk vypracování: čeština

Zásady pro vypracování:

Montmorillonit patří mezi významné jílové minerály používané v různých odvětvích průmyslu. V posledních letech se využívá také k přípravě kompozitů s obsahem nanočástic různých vlastností, např. fotoaktivních a magnetických. Během přípravy těchto kompozitů se využívá řada procesů, které mohou ovlivnit také samotnou strukturu montmorillonitu a následně jeho chování při styku s vodným roztokem. Cílem práce je především popsat chování montmorillonitu ve vodném prostředí v závislosti na pH roztoku a délce jeho kontaktu s daným roztokem.

Ke splnění tohoto cíle je zapotřebí:

1. Vypracovat literární rešerši zaměřenou na uvedenou problematiku s použitím i zahraničních literárních pramenů.
2. Provést charakterizaci použitého montmorillonitu.
3. Provést laboratorní experimenty sledující množství vyloučených prvků do vodného roztoku za různých podmínek.
4. Zpracovat a zhodnotit výsledky experimentů.

Seznam doporučené odborné literatury:

WEISS, Z., KUŽVART, M. Jílové minerály: Jejich nanostruktura a využití. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2005. 278 s. ISBN 80-246-0868-5.

VALÁŠKOVÁ, M. Vybrané vrstevnaté minerály a jejich modifikované nanomateriály. 2. vyd. Brno: CERM Akademické nakladatelství, s.r.o., 2014. 167 s. ISBN 978-80-7204-886-1.

ATKINS, P. W., DE PAULA, J. Fyzikální chemie. Přeložila Lidmila BARTOVSKÁ. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013. ISBN 978-80-7080-830-6.

PRAUS, P. Montmorillonite as adsorbent and carrier of selected chemical substances. Ostrava: VŠB - Technical University of Ostrava, 2011. ISBN 978-80-248-2400-0.

SMART, L., MOORE, E. A. Solid state chemistry: an introduction. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, c2005. ISBN 0-7487-7516-1.

Další odborné články vztahující se ke studované problematice (k dispozici u vedoucího a konzultanta bakalářské práce).


Formální náležitosti a rozsah bakalářské práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

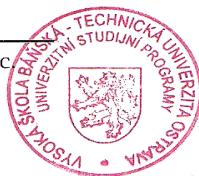
Vedoucí bakalářské práce: **prof. Ing. Jana Seidlerová, CSc.**


Konzultant bakalářské práce: Ing. Klára Drobíková

Datum zadání: 10.11.2017

Datum odevzdání: 21.05.2018


prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.
vedoucí katedry




Ing. Zdeňka Chmelíková, Ph.D.
prorektorka pro studium

Místopřísežné prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně, a že jsem čerpala z literatury, která je uvedena v seznamu odborné literatury.

V Ostravě dne:

podpis studenta:

Prohlášení – Celou bakalářskou práci včetně příloh, jsem vypracoval(a) samostatně a uvedl(a) jsem všechny použité podklady a literaturu.

- Byl(a) jsem seznámen(a) s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména § 35 – využití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a využití díla školního a § 60 – školní dílo.

- Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB – TUO) má právo nevýdělečně, ke své vnitřní potřebě, bakalářskou práci užít (§ 35 odst. 3).

- Souhlasím s tím, že jeden výtisk bakalářské práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB – TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího bakalářské práce.

- Bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.

- Bylo sjednáno, že užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).

V Ostravě Dne.....

Celé jméno autora

.....

Adresa trvalého pobytu autora

Budovatelů 3/1771

Nový Jičín

74101

Poděkování:

Touto cestou bych chtěla poděkovat vedoucí této bakalářské práce prof. Ing. Janě Seidlerové CSc. za cenné rady, a připomínky, také za nekonečnou trpělivost a shovívavost, kterou projevila při konzultacích během vypracování této bakalářské práce.

Ráda bych také poděkovala Ing. Kláře Drobíkové PhD. za nesmírnou ochotu, trpělivost a vstřícnost během práce v laboratořích a na praktické části této bakalářské práce.

Abstrakt

Bakalářská práce se věnuje významnému zástupci jílových minerálů montmorillonitu, který patří mezi významné sorbenty iontů kovů. Z uvedeného materiálu byla připravena magneticky modifikovaná forma za pomoci mikrovlnného záření. Cílem bakalářské práce bylo sledovat chování původního i magneticky modifikovaného montmorillonitu při jeho kontaktu s deionizovanou vodou. Ke splnění uvedeného cíle se sledovaly koncentrace Na, K, Ca, Mg, Si, Fe, Ti, Al v připraveném výluhu v závislosti na poměru tuhé a kapalné fáze a čase atomovou emisní spektroskopií s indukčně vázanou plasmou. Výsledky experimentů ukázaly, že Al a Ti se za sledovaných podmínek nevyluhují. Potvrdil se předpoklad, že iontovýmenné prvky K, Na, Ca, Mg přechází do roztoku. Do výluhu přechází také Si, který je součástí základní struktury vrstev a může tak docházet ke změně jejich struktury. Bylo prokázáno, že magnetická modifikace výrazně výše uvedené změny neovlivňuje, a tedy magnetická modifikace montmorillonitu je při kontaktu s vodou obdobně stabilní jako původní montmorillonit.

Abstract

The bachelor thesis is dedicated to important layered phyllosilicate, montmorillonite. Montmorillonite is important sorbent of heavy metal cations. Magnetically modified form of montmorillonite was prepared by microwave radiation. The aim of this bachelor thesis was to study behaviour of both materials during interaction with deionised water. After contact both types of montmorillonite with deionised water in four different ratios of solid and liquid phase and in three different contact period the concentration of Na, K, Ca, Mg, Si, Fe, Ti, Al was measured by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. The results of experiments show that Al and Ti in current conditions are not washed away from the structure. Assumption that exchangeable ions K, Na, Ca, Mg can be washed away from the structure was confirmed. Also, Si can be washed away from the structure by the deionised water this fact may signify structural changes in the layers itself. Magnetically modified montmorillonite shows similar results as non-modified montmorillonite, that means modification did not change stability of montmorillonite.

Klíčová slova: montmorillonit, magnetická modifikace montmorillonitu, sledování stability

Key words: environmental stability, montmorillonite, magnetically modified montmorillonite

Seznam použitých zkratk a značek

AIPEA	l'Étude des Argiles-Mezinárodní asociace pro studium hlín
CMS	Clay mineral society-Společnost pro studium jílových minerálů
Mt	montmorillonit
MMt	Magneticky modifikovaný montmorillonit
AES-ICP	atomová emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem
ČSN	česká státní norma
c_1	koncentrace prvku ve výsledném extraktu [mg l^{-1}]
c_2	koncentrace prvku vztažená na gram vzorku [mg g^{-1}]
V	objem extrakčního činidla [l]
c_3	hmotnostní koncentrace oxidu železnatého [<i>hm.</i> %]
V_m	spotřeba titračního činidla [<i>ml</i>]
m_n	navážka vzorku [<i>g</i>]

Obsah

1	Úvod.....	- 1 -
2	Teoretická část.....	- 2 -
2.1	Jíly a jílové minerály.....	- 2 -
2.2	Rozdělení jílových minerálů a jejich využití	- 8 -
2.3	Smektity	- 10 -
2.4	Montmorillonit (Mt)	- 12 -
2.5	Využití montmorillonitu jako sorbentu.....	- 17 -
3	Experimentální část	- 19 -
3.1	Použité materiály	- 19 -
3.1	Úprava materiálu	- 21 -
3.2	Sledování stability Mt a MMt v deionizované vodě v závislosti na čase a na poměru tuhé a kapalné fáze.....	- 22 -
3.3	Použité metody analýzy	- 23 -
4	Výsledky a diskuze	- 28 -
4.1	pH získaných extraktů	- 28 -
4.2	Sledování stability montmorillonitů	- 29 -
4.2.1	Nemodifikovaný montmorillonit	- 29 -
4.2.2	Vlastnosti a složení magneticky modifikovaného montmorillonitu	- 36 -
4.2.3	Chování magneticky modifikovaného montmorillonitu ve vodním prostředí .	- 37 -
5	Závěr	- 43 -
6	Zdroje a odborná literatura	- 45 -
7	Seznam obrázků.....	- 49 -
8	Přílohy	- 50 -

1 Úvod

Montmorillonit patří do skupiny jílových materiálů, které byly lidstvem využívány již od pravěku, díky jejich tvárnosti za mokra, schopnosti vytvrdnout po zahřátí a dalších výhodných fyzikálně-chemických vlastností (například vysoká tepelná odolnost, izolační vlastnosti, nízká tepelná roztažnost). Jejich nespornou výhodou je skutečnost, že nejsou toxické a nebezpečné pro organismy, v přírodě se běžně vyskytují v půdách, a tudíž jsou snadno dostupné a poměrně levné. Nejen montmorillonit je charakteristický vrstevnatou strukturou, která může na svém povrchu nést náboj nebo být bez náboje. Vrstvy montmorillonitu na svém povrchu nesou záporný náboj, který vychází ze strukturního uspořádání, a tak se do prostoru mezi vrstvami mohou dostat kladně nabitě částice (kationty kovů), které jsou do prostoru mezi vrstvami přitahovány elektrostatickými silami. Proto je montmorillonit přírodním sorbentem kationtů kovů.

Díky novým technologiím lze v současnosti jílové materiály modifikovat různými typy nanočástic, které zlepší jejich užité vlastnosti a rozšíří tak jejich použití. Jednou z možností změny užitečných vlastností je modifikace magnetickými částicemi oxidů železa. Modifikovaný montmorillonit se stává magnetickým, čehož lze využít při jeho snadnější separaci z vodného prostředí při čištění odpadních vod sorpcí. Současně před praktickou aplikací modifikované formy montmorillonitu jako sorbentu iontů těžkých kovů z odpadních vod by měly být známy interakce s vodným prostředím.

Cílem bakalářské této práce je příprava stabilní magneticky modifikované formy montmorillonitu a sledování vlivu použité technologie přípravy na chování produktu i vstupního materiálu ve vodném prostředí.

Teoretická část této bakalářské práce věnuje pozornost struktuře, vlastnostem a možnostem modifikace montmorillonitu pro zlepšení jeho sorpčních vlastností. V experimentální části je uveden popis použité metody přípravy magnetické formy montmorillonitu a sledování chování vstupního a modifikovaného materiálu ve vodném prostředí za různých experimentálních podmínek.

2 Teoretická část

2.1 Jíly a jílové minerály

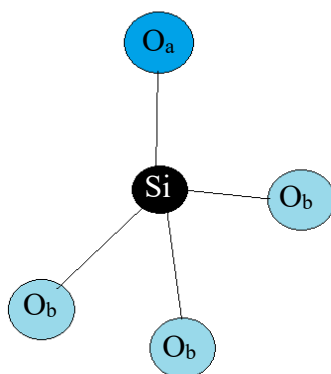
Jíl je podle spojení nomenklaturních komisí AIPEA (Association Internationale Pour l'Étude des Argiles-Mezinárodní asociace pro studium hlín) a CMS (Clay mineral society Společnost pro studium jílových minerálů) v dílech Guggenheima a Martina, 1995 sec cit. In Weiss, 2006, „*směsný přírodní materiál, primárně složený z jemně zrnitých materiálů, který je obecně plastický při přiměřeném obsahu vody a ztvrdne při vysoušení či vypálení*“ [1, 2].

Jíly jsou různorodá skupina materiálů běžně se vyskytující v Zemské kůře. Tuto skupinu materiálů tvoří nezpevněné usazené horniny, které obsahují více než 50 % částic menších než 2 μm [3]. V přírodě se vyskytují jako směsi drobných zrn, proto je obtížné jíly přesně definovat. Vykazují řadu specifických vlastností, které ztěžují jejich kvantifikaci např. různá úroveň plasticity [1, 2, 4].

Převažující složkou jílu jsou tzv. jílové minerály. Mohou obsahovat také různé příměsi, které se označují jako doprovodné minerály, které mohou být jak anorganické, tak i organické. Obsah doprovodných minerálů v jílech může ovlivnit jejich vlastnosti [1].

Jílové minerály patří mezi křemičitanové struktury, které lze jen výjimečně považovat za soli křemičitých kyselin [5]. Je to nejvíce zastoupená skupina látek na planetě Zemi. Jejich procentuální zastoupení v zemské kůře je 46,3 hm. %. Základní stavební jednotkou křemičitanových struktur je **tetraedr** $[\text{SiO}_4]^{-4}$ [1, 3], jehož strukturu zobrazuje Obrázek 1.

Na Obrázku 1 je černě vyznačen atom křemíku. Modře jsou znázorněny kyslíkové atomy O. Jeden je barevně odlišen a označen O_a , protože neleží v rovině s ostatními kyslíkovými atomy, je označován jako apikální či vrcholový kyslíkový atom a ostatní jsou označovány jako bazální v obrázku O_b .



Obrázek 1 Schématické zobrazení tetraedru $[SiO_4]^{-4}$ (upraveno podle Valášková, 2012)

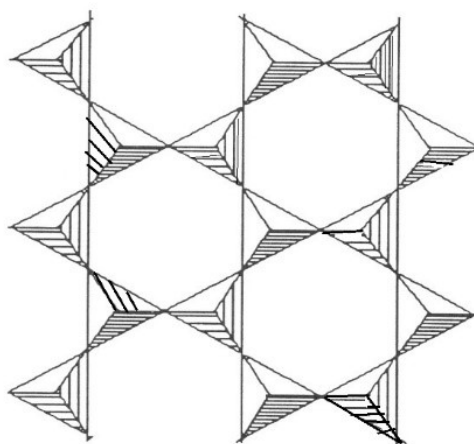
Tetraedry jsou na sebe navázány v různých prostorových útvarech, které výrazně ovlivňují výsledné vlastnosti daných látek. Liší se symetrií i typem krystalové mřížky [2]. Atomy křemíku a kyslíku v tetraedru vytvářejí polymerní pravidelné prostorové uspořádání, ve kterém se nikdy nevyskytuje vazba mezi dvěma křemíky. To znamená, že tetraedry $[SiO_4]^{-4}$ jsou navzájem provázány atomy kyslíku. Atom křemíku je centrální atom tetraedru. Každý atom kyslíku je v mřížce navázán na dva atomy křemíku, atom křemíku je vázán na čtyři atomy kyslíku. Vazba Si-O je polární kovalentní s energií $368 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Gažo, 1987) [1, 5, 6].

Některé atomy křemíku v krystalické mřížce mohou být nahrazeny hlinitým iontem, a pak se skupina těchto látek nazývá **hlinitokřemičitany**. Je možné, aby křemičitý ion byl nahrazen také železitým či germaničitým iontem [1].

Podle způsobu navázání tetraedrů jsou křemičitany rozděleny:

- nesosilikáty – křemičitany se samostatnými tetraedry
- borosilikáty – křemičitany se samostatnými skupinami tetraedrů
- cyklosilikáty – křemičitany s kruhovou vazbou tetraedrů
- inosilikáty – křemičitany s řetězovitou vazbou tetraedrů
- fylosilikáty – křemičitany s planárním uspořádáním tetraedrů
- tektosilikáty – křemičitany s trojrozměrným uspořádáním tetraedrů [1, 2, 4].

Jílové materiály patří mezi planární fylosilikáty, to znamená, že obsahují spojitě dvojrozměrné sítě tetraedrů. Tetraedry jsou v rovině uspořádány v periodicky se opakujících útvarech, které jsou v ideálním případě šestiúhelníky. Idealizovaná hexagonální síť tetraedrů je znázorněna na Obrázku 2. V šestiúhelníku jsou tetraedry spojeny třemi vrcholy bazálních kyslíkových atomů a čtvrtý směřuje kolmo na rovinu sítě tetraedrů. Obecně se v tetragonálních sítích fylosilikátů mohou vyskytovat substituované tetraedry, což znamená, že centrální atom křemíku může být nahrazen jiným atomem. Ve strukturách se pak vyskytují tetraedry $[AlO_4]^{5-}$ a $[FeO_4]^{5-}$. Substituce křemíku není náhodná, existuje v doménách. Vždy dva sousední atomy mají stejnou pravděpodobnost substituce (Čičel, 1981, sec. cit. in Valášková, 2014 [1, 2]).



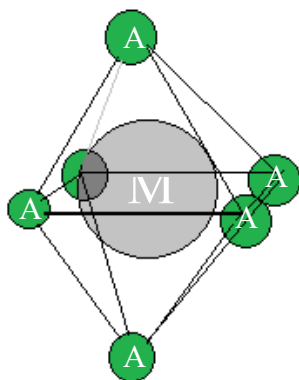
Obrázek 2 Idealizovaná hexagonální síť tetraedrů (upraveno podle Valášková, 2012)

Tetraedrické sítě jsou v jílových minerálech střídány dalšími strukturními prvky, a to **oktaedry** $[MA_6]^{n-}$. V oktaedru $[MA_6]^{n-}$ je centrálním atomem kationt kovu M^{m+1} , kterým bývá nejčastěji Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , dále se v centrální pozici mohou

¹ m je náboj konkrétního kationtu

vyskytovat Li^+ , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , V^{3+} , Cr^{3+} a Ti^{4+} . Ve vrcholech oktaedru se pak nacházejí anionty A^{a2-} , které mohou být OH^- , F^- , Cl^- , O^{2-} . Díky různým nábojům iontů obsažených v oktaedrických pozicích mohou oktaedry nést různé náboje [1, 2].

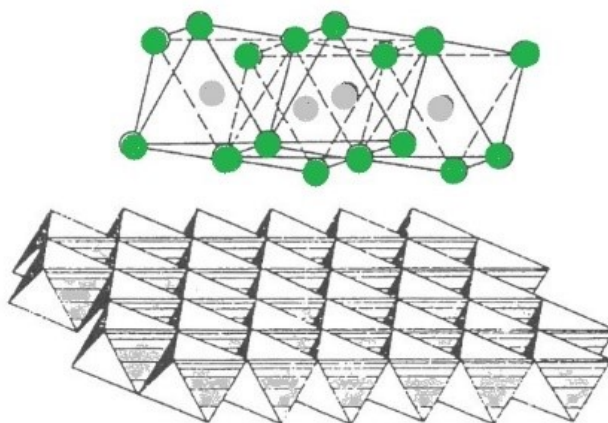
Idealizovaná struktura oktaedru $[\text{MA}_6]^{n-}$ je zobrazena na Obrázku 3. Kation kovu M^{m+} je zobrazen šedou barvou, zatímco anionty A^{a-} jsou znázorněny zelenou barvou.



Obrázek 3 Schématické znázornění oktaedru $[\text{MA}_6]^{n-}$ (upraveno dle Weiss, 2006)

² a je náboj konkrétního aniontu

Oktaedry také tvoří dvojrozměrné sítě. Tyto sítě jsou spojeny sdílením aniontových rovin. Oktaedry se dotýkají nejen vrcholy ale i polovinou stran. Výška oktaedrické sítě je dána vzdáleností aniontových rovin [1,2]. Na Obrázku 4 je zobrazena idealizovaná oktaedrická síť. V horní části obrázku je síť oktaedru se zvýrazněnými anionty, které jsou označeny zelenou barvou. Šedě jsou označeny centrální kationty kovu. V dolní části obrázku je naznačena vizualizace oktaedrické sítě.



Obrázek 4 Idealizovaná oktaedrická síť (upraveno dle Valášková, 2012)

Typy oktaedrické sítě se dělí podle typů kationtů v sousedních oktaedrech (Žurovič, 1994 sec cit in Valášková, 2012):

- a) homooktaedrické – v každé sousední dvojici je osazen stejným kationtem
- b) mesooktaedrické – v měřítku celé mřížky jsou vždy dva oktaedry se stejným kationtem a jeden s různým
- c) heterooktaedrické – v každé sousední dvojici oktaedrů jsou vždy oktaedry s různými kationty [1, 4].

Osazení zahrnuje možnost, že je určitá pozice obsazena kationtem nebo zůstane vakantní. Podle tohoto kritéria lze rozdělit oktaedrické sítě [1]:

- a) trioktaedrické – všechny oktaedry mají obsazené pozice kationtů
- b) dioktaedrické – vždy jen dva ze tří oktaedrů mají obsazenou pozici kationtů
- c) monooktaedrické – jen jeden ze tří sousedních oktaedrů má obsazenou pozici kationtů [2].

Vrstvy jsou spojeny slabšími vazebnými interakcemi (vodíkové můstky, Van der Waalsovy síly a skupinami kationů s koordinační sférou). Společně pak tvoří základní stavební jednotku struktury. Jako **mezivrství** se označuje prostor mezi dvěma vrstvami a **mezivrstevní materiál** je chápán jako soubor iontů, atomů nebo jejich hydratovaných forem, koordinačních polyedrů a jejich sítí umístěných v mezivrství (WEISS, 2005) [1, 3].

Vzájemná vazba tetraedrických a oktaedrických sítí

Vzájemnou vazbu mezi jednotlivými typy sítí lze rozdělit podle několika kritérií:

1. Spojení polyedrických sítí lze rozdělit podle typu interakcí:
 - a. Van der Waalsovy síly
 - b. vodíkové můstky
 - c. iontové vazby [2].
2. Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes rovinu kyslíkových atomů:
 - a. vrstvy 1:1
 - b. vrstvy 2:1 spojení jedné oktaedrické a dvou tetraedrických sítí s opačnou polaritou, čímž kyslíky na okrajích vytváří záporný náboj na stěnách vrstvy, šířka vrstvy je kolem 1nm.
3. Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes rovinu kyslíkových atomů tetraedrické sítě a hydroxylové skupiny oktaedrické sítě [1].

Významnou vlastností jílových minerálů vyplývající ze struktury, je přítomnost, nebo nepřítomnost náboje na vrstvách. Náboj souvisí s chemickým složením materiálu, zejména se zastoupením O^{2-} a OH^- , ve strukturách dále také s typem a množstvím strukturním poruch. Negativní náboj se uvádí na vzorcovou, hmotnostní či povrchovou jednotku. Celkový náboj na vrstvách je součtem permanentních nábojů po substitucích v tetraedrech a oktaedrech ionty s různou mocností a lokalizovaného náboje na hranách vrstev, který souvisí s koncovými OH skupinami navázanými na křemičitanové a hlinité ionty, vazba Si-OH a Al-OH je polární a závisí na pH v okolí, může podléhat ionizaci, tudíž je variabilní [1, 2, 4].

2.2 Rozdělení jílových minerálů a jejich využití

Pro jílové minerály se ustálilo rozdělení do skupin podle typu střídání vrstev, dle náboje na vrstvách a typu oktaedrické sítě [1–3]. V odborné veřejnosti používaná klasifikace jílových minerálů podle Weisse, 2006 je uvedena v Tabulce 1.

Tabulka 1 Klasifikace jílových minerálů (Weiss, 2006, Valášková, 2012, upraveno).

skupina	typ vrstev	absolutní hodnota náboje na vzorcovou jednotku; obsah mezivrstev	typ oktaedrické sítě	příklady
serpentin-kaolin	1:1	0; žádný nebo voda	tri-	lizarit
			di-	kaolinit
mastek-pyrofylit	2:1	0; bez materiálu	tri-	mastek
			di-	pyrofylit
slíd	2:1	0,6-1,0; nehydratované jednomocné kationty	tri-	annit
			di-	muskovit
křehkých slíd	2:1	0,8-2,0; nehydratované dvojmocné kationty	tri-	clintonit
			di-	margarit
smektity	2:1	0,2-0,6; hydratované vyměnitelné kationty	tri-	saponit
			di-	montmorillonit
vermikulity	2:1	0,6-0,9; hydratované vyměnitelné kationty	tri-	trioktaedrický vermikulit
			di-	dioktaedrický vermikulit
chlority	2:1	variabilní náboj; síť hydroxidů	tri-	pennin
			di-	donbasit

Struktura se u jednotlivých minerálů liší nejen podle parametrů uvedených v tabulce, ale také podle naleziště. Z uvedeného důvodu je složení jednotlivých minerálů uváděno ve formě idealizovaného krystalochemického vzorce. Obecný idealizovaný krystalochemický vzorec je poté upřesněn pro jednotlivá naleziště minerálu [2].

Obecně všechny jílové minerály jsou silně anizotropní struktury, díky jejich vrstevnaté struktuře, to znamená, že se jejich vlastnosti liší podle směru, jakým na daný materiál síly působí [4]. Tato vlastnost se musí zohlednit také při jejich potenciálním využití.

Využití jílu a jílových minerálů

Díky snadné dostupnosti a nízké ceně jsou jílové minerály hojně využívány v mnoha odvětvích průmyslu. Využívá se jejich výhodných vlastností, zejména schopnost vytvrdnout po vypálení. Nejčastěji se takto využívá kaolinit, který je používán k výrobě šamotu, porcelánu, hrnčířského zboží, cihel a při výrobě cementu, další jeho možná využití je jako barvivo při výrobě papíru, plastů, lepidel, tmelů, izolaci, kde plní úlohu plniva [2, 3].

Zajímavým materiálem z hlediska využití je hallosit, který má válcovitou mřížku, lze jej modifikovat pro přípravu nanotrubiček. Hallositové nanotrubičky jsou první nanotrubičky připravené člověkem [3].

Široce využívaný jílový minerál v průmyslu je také vermikulit, který se využívá jako sorbent, při čištění odpadních vod. Vermikulit se používá ve sklářském průmyslu jako přísada do velmi tvrdých glazur, v rafineriích ropy jako filtrační materiál [7], dále se také využívá k výrobě tepelných, hlukových protipožárních izolací, střešních krytin, ochranný povrch ingotů [7] a podobně [2, 3]. V dolech se používá vermikulitový beton, pro zabezpečení stropů tunelů [7].

Další skupinou, která se využívá pro čištění odpadních vod, jsou smektity, jejichž využití bude podrobněji rozebráno v následujících kapitolách.

2.3 Smektity

Smektity patří do skupiny vrstevnatých fylosilikátů, typu střídání vrstev 2:1. Smektity zahrnují dioktaedrické i trioktaedrické 2:1 vrstevnaté fylosilikáty (viz tabulka č. 1).

Smektity vznikají zvětráváním sopečných hornin, především tufů, tufitů, či eluvií bohatých na biotit a metamorfitů, také alterací vulkanického skla. Typ smektitu může posloužit k identifikaci zdrojové horniny a obsah mezivrstevného prostoru vypovídá o prostředí, ve kterém smektit sedimentoval (Valášková, 2012) [2, 8].

V přírodě se vyskytují v podobě porušených malých krystalků, většinou ve směsích s jinými horninami. Je obtížné kvantifikovat a přesně popsat jejich strukturu. Ložiska smektitů jsou typickým detritickým (zlomkovým) jílovým materiálem. Směsná hornina obsahující smektity převážně montmorillonit se nazývá bentonit [1, 8, 9].

Pro smektity je charakteristické, že absorbují vodu a hydratované ionty do mezivrstevného prostoru (viz tabulka č. 1). Voda ve formě OH^- skupin vniká do mezivrstevného prostoru a obaluje kationty vyskytující se v mezivrsteví, čímž tvoří takzvaný hydratační obal. Při vnikání vody do mezivrstevného prostoru se zvyšuje mezivrstevná vzdálenost, a to se projeví v závislosti na množství vody zvýšením objemu materiálu až několikanásobně, což se označuje jako bobtnání. Tato schopnost je spojována se záporným nábojem na vrstvách [1, 2].

Snadněji se do mezivrstevného prostoru dostávají kationty s menším atomovým poloměrem a nízkou hydratační energií, příkladem takových iontů jsou vyměnitelné kationty Na^+ , K^+ , Ca^{2+} a Mg^{2+} [1, 4].

Další důležitou vlastností smektitů je **velký měrný povrch**, který může dosahovat 750 až 800 m^2/g . Podstatnou část specifického povrchu tvoří vnitřní povrch, který je až čtyřikrát větší než vnější. Do vnitřního povrchu se zahrnuje povrch dutin (kavit) a povrch jednotlivých vrstev [2, 4].

Náboj na vrstvách (viz tabulka č. 1), jak už bylo zmíněno typické pro smektity, je nízký záporný náboj na vrstvách. Na celkovém náboji se podílí asi 20 % (Anderson a Sposito, 1991 sec cit in Valášková, 2012). Permanentní záporný náboj na vrstvách je způsoben izomorfní substitucí Mg^{2+} za Al^{3+} [1, 2, 4].

Díky záporně nabitým vrstvám jsou do mezivrství přitahovány kationty, které jsou do mezivrstevného prostoru navázány elektrostatickými silami. Elektrostatické síly se řadí mezi slabší interakce, což znamená, že je možno tyto kationty vyměňovat s okolím na základě koncentračního spádu. Tato schopnost se nazývá **kationtová výměnná kapacita (cation exchange capacity, CEC)** [2].

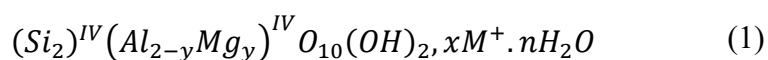
Díky velkému povrchu, schopnosti expandovat a zápornému náboji na vrstvách jsou sorpční vlastnosti u smektitů výrazně lepší než u ostatních jílových minerálů [2].

Důležitým zástupcem smektitů je montmorillonit, kterému je věnována následující kapitola.

2.4 Montmorillonit (Mt)

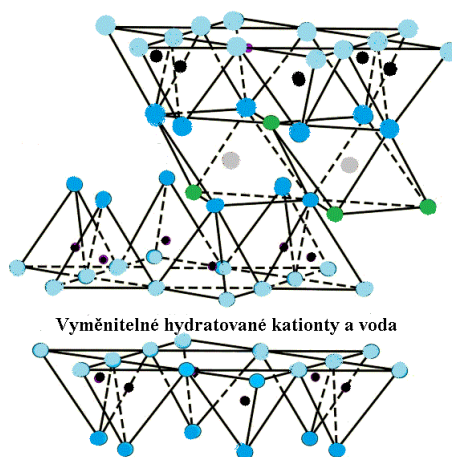
Montmorillonit je jeden z nejrozšířenějších zástupců skupiny smektitů. Vzniká pomalým zvětráváním sopečných hornin v alkalickém prostředí, v místech, s omezeným prouděním podzemních vod, za přítomnosti dostatečného množství kationů alkalických kovů a kationty kovů alkalických zemin zejména hořečnatých kationtů [9]. Montmorillonit je součástí bentonitu, ze kterého lze čistý získat přeplavením. V několika nalezištích lze nalézt čisté montmorillonity, které se liší chemickým složením a fyzikálními vlastnostmi, proto se označují dle naleziště (Wyoming, Ivančice a pod.) [1, 2, 4].

Formální chemické složení lze zapsat krystalochemickým vzorcem [1]:



Kde, M^+ je atom kovu v centrální pozici oktaedru.

Montmorillonit patří do skupiny dioktaedrických vrstevnatých fylosilikátů, jeho idealizovaná struktura je zobrazena na Obrázku 5. Je patrné, že je to 2:1 fylosilikát, přičemž tetraedry jsou zde zobrazeny zjednodušeně. Křemík je zaznačen černou barvou, bazální kyslíky světlejší modrou a vrcholové kyslíky tmavší modrou, kation kovu je zde odlišen šedou barvou. Na Obrázku 5 jsou anionty oktaedru vyznačeny zeleně, ale jsou současně i vrcholovými kyslíky tetraedrů tak jsou pouze některé naznačeny zeleně. Zde je jasné patrné, že mezi tetraedrickou a oktaedrickou sítí jsou kovalentní vazby.



Obrázek 5 Idealizovaná struktura montmorillonitu (upraveno podle Weiss, 2006).

Pro montmorillonit je charakteristické, že vykazuje minimální substituci na centrálních tetraedrických pozicích, to znamená, že se v těchto pozicích vyskytují většinou křemíkové atomy. Oktaedry bývají většinou obsazeny trojmocnými kationty. Povrch vrstvy vykazuje záporný náboj (viz Tabulka 1) kolem 0,2-0,6 na polovinu stavební jednotky. Náboj vrstev se mění s hydratací mezivrstevního prostoru [1, 2, 4, 10].

Barva montmorillonitu je bílá, narůžovělá, nažloutlá, nazelenalá nebo nahnědlá v závislosti na charakteru příměsí. Zahříváním montmorillonitu odchází mezivrstevní voda, již při relativně nízkých teplotách mezi 100 a 200 °C, zatímco voda v podobě OH⁻ skupin ve strukturách se začíná uvolňovat při teplotách kolem 450-500 °C a při 600-750 °C je montmorillonit zcela bezvodý. Při dalším zahřívání se začíná struktura měnit a při asi 800-900 °C se rozpadá za vzniku nových fází jako mullit, cristobalit nebo cordierit [3, 9].

Krystalický montmorillonit není v současné době znám. V přírodě se vyskytuje v podobě jemnozrnných agregátů jako kusový, zrnitý nebo drobný materiál. Tvary montmorillonitových částic jsou ve většině případů destičkovité/lamelární o mediánovém průměru částice 1 μm [9].

Modifikace montmorillonitu

Zlepšení vlastností montmorillonitu lze dosáhnout modifikací. Obecně jsou materiály modifikovány pro vylepšení stávajících vlastností a vzniku nových materiálů vykazujících jiné nebo lepší vlastnosti [11].

Reakce montmorillonitu s vodou

Ve vodném prostředí na základě koncentračního spádu kationty z mezivrsteví difundují do roztoku. Smektity obecně dobře absorbují vodu, a to více způsoby, závisle na pH [1]:

- a. adsorpce vody na vnější a vnitřní povrch, jedná se o fyzikální adsorpci, vazebnou silou jsou Van Der Waalsovy interakce.
- b. voda pronikající do mezivrstevního prostoru.
- c. kapilární kondenzace.

Jelikož montmorillonit vykazuje nízkou nebo žádnou substituci na tetraedrických pozicích, proto povrchové hydroxylové skupiny mají hydrofobní charakter [1].

V mezivrství montmorillonitu se v závislosti na vlhkosti v okolí vyskytují dva typy vlhkosti. Jedním typem je vnější hydratační obal, ve kterém jsou jednotlivé molekuly provázány vodíkovými můstky, a tudíž se uvolňují při nižších teplotách. Dalším ohřevem se uvolní voda ve vnitřní hydratační sféře, která je vázána s kationty v mezivrství [1, 2].

Modifikace kyselinami

Pro zlepšení reaktivity, zvýšení případné rychlosti reakce montmorillonitu s dalším činidlem a tím i efektivitu procesu je nutné zvýšit specifický povrch. Tohoto cíle je možné dosáhnout několika způsoby jednou z metod zvýšení specifického povrchu montmorillonitu je **modifikace kyselinami**.

Snižování pH v okolí montmorillonitu vede ke změnám nejen lokalizovaného náboje, ale dochází ke změnám ve struktuře jako je například zvýšení specifického povrchu. Mechanismus reakce kyselin (konkrétně HCl) se smektity zkoumali Komadel et al. (1990), Ravichandran a Sivasankar (1997), Madejová et al. (1998), a Pálková (2003) sec cit. In Valášková (2012). Ke studiu byla použita infračervená spektroskopie [2].

V kyselém prostředí protony H^+ nahrazují výměnné kationty, a následně porušují strukturu vrstvy. Z analýzy IČ spektroskopie vyplynulo, že hydratované vodíkové kationty interagují s povrchem vrstev i s mezivrstvím. Následně smektit spontánně přejde na jeho Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} formu. Tento jev byl Barshadem a Foscolosem nazván autotransformace. Během autotransformace jsou nejdříve napadeny povrchové OH^- skupiny. Záleží na síle kyseliny a na čase, jak dlouho na daný materiál působí [1, 2].

Kysele modifikovaný montmorillonit se využívá jako katalyzátor složitějších reakcí při čištění olejů, tuků, odpadních vod, nebo během krakování ropy. V poslední době se od použití montmorillonitu upouští a je nahrazen selektivními katalyzátory na bázi zeolitů [1, 2].

Mletí

Další možností zvýšení specifického povrchu montmorillonitu je mechanické zmenšování částic pomocí **mletí**.

Mletí se obecně provádí v mlýnech, velmi často používané jsou kulové mlýny, které pro zvýšení efektivity mohou využívat planetárního jevu. Další rozšířenou skupinou mlýnů jsou tryskové mlýny, které používají vysokého tlaku vzduchu a částice se rozbíjejí při vzájemných srážkách. Vlastnosti výsledného materiálu závisí na mnoha faktorech například: na typu mlýnu, délce mletí, velikosti a počtu mlecích těles u kulových mlýnů, přítomnost dalších látek, prostředí, ve kterém mletí probíhá (reakční mletí), teplota (kryomletí) aj. [3].

U jílových materiálů dochází v procesu mletí k porušení pravidelnosti kladu vrstev. Což při delším mlecím čase může vést až k amorfizaci materiálu a ztrátě některých užitečných vlastností, např. snížení specifického povrchu [2].

Delaminace a exfoliace

Při procesu zmenšování částic a tím zároveň zvyšování povrchu dochází k **exfoliaci a delaminaci**. Těmito termíny označujeme procesy oddělování jednotlivých vrstev od sebe. Pro oba tyto procesy je charakteristické oslabování mezivrstevních sil, až dochází k oddělení vrstev. U exfoliace dochází k oddělení vrstev do určitého stupně, které mohou být na sobě nezávisle orientovány v disperzi. Delaminace je krajní případ exfoliace, kdy jsou od sebe odděleny jednotlivé vrstvy. Přičemž struktura vrstvy se zachovává [2, 20].

Modifikace mezivrstevního prostoru

Jako **modifikace obsahu mezivrstevního prostoru** označujeme záměrnou změnu obsahu mezivrství. Lze laboratorními postupy připravit montmorillonit s jedním typem iontů v mezivrstevním prostoru (tzv. **monoionní forma**) [2].

Interkalace

Další možnost modifikace mezivrstevního prostoru je **interkalace**. Je to proces pronikání atomů, iontů i sloučenin do prostoru mezi vrstvami. Po interkalaci se mění fyzikální i chemické vlastnosti dle materiálu, který byl do mezivrství interkalován [4].

Interkalace může probíhat v pokojových teplotách, či za vyšších teplot, při různých tlacích, případně i v mikrovlnném poli. Před reakcí musí být montmorillonit práškový.

Do mezivrstevného prostoru difundují molekuly, či ionty z roztoku nebo z plynné fáze. Interkalované jíly se využívají jako selektivní adsorbenty, léčiva, nosiče opticky aktivních látek, či jako antibakteriální látky [8, 14].

Využití montmorillonitu

Montmorillonit je využíván v mnoha odvětvích průmyslu. Využívá se nejen díky jeho výjimečným vlastnostem, ale i pro jeho relativně snadnou dostupnost. Dalšími jeho nespornými výhodami je biokompatibilita a netoxicitata, vykazuje organofilní vlastnosti [15, 16].

Montmorillonit se využívá jako jílový výplach ve vrtech a k těsnění vrtů. Je využíván ve farmaceutickém průmyslu, např. je součástí léčivých přípravků pro úpravu zažívání prodáváných pod obchodním názvem Smekta. Dále se využívá v gumárenském, kosmetickém, keramickém a ropném průmyslu. Slouží jako plnivo při výrobě barev, tužek, mazadel, a při výrobě plastů [3, 9].

Montmorillonit a jeho modifikované formy mají velký potenciál jako sorbenty těžkých kovů a organických barviv při čištění odpadních vod, díky zápornému náboji na vrstvách, a výhodnými bobtavými vlastnostmi [1].

2.5 Využití montmorillonitu jako sorbentu

Těžké kovy představují velkou ekologickou zátěž pro všechny typy biotopů. Jelikož jsou toxické, v přírodě se nerozkládají (nejsou biodegradabilní), a ukládají se v živých organismech (bioakumulativní). Těžké kovy jsou nebezpečné zejména ve formě hydratovaných iontů ve vodném prostředí, ze kterého se dostávají do těl živočichů i rostlin a dále pak putují v potravním řetězci. Velká koncentrace těžkých kovů v lidském organismu je spojována s mnoha závažnými onemocněními a dysfunkcemi orgánů [15, 17, 18, 23]. Těžké kovy se v přírodě běžně vyskytují, avšak antropogenní činností se koncentrace těžkých kovů zvyšují, a tím negativně ovlivňují ekosystémy. Zdrojem znečištění je převážně průmysl např. doprava, těžební průmysl, energetika, textilní průmysl a z potravinářského průmyslu jsou velkými zdroji znečištění zejména pivovary aj., ale také používání čisticích prostředků, mýdel a barviv [16, 20–22].

Konvenční metody odstraňování těžkých kovů z vodných roztoků jsou elektrodialýza, chemická precipitace, reverzní osmóza, iontová výměna, membránová separace, odpařování, srážení, elektrochemické procesy. Jejich nevýhodami jsou nízká účinnost, vysoká selektivnost (nejsou vhodné pro odstraňování všech typů polutantů), vysoká cena, sekundární kontaminace [16–18]. Adsorpce je jednou z nejčastějších metod používaných k čištění kontaminantů odpadních vod, díky vysoké účinnosti současně s nízkou cenou, jednoduchosti provedení, minimum kroků, které je třeba udělat a velkému množství sorbentů, které sorbují širokou škálu polutantů a možností opětovného použití sorbentů [10, 12, 18, 23, 24].

Obecný postup při provádění sorpcí je, že je sorbent vystaven roztoku iontu těžkého kovu a nechá se působit určitý čas. Důležité faktory ovlivňující rychlost reakce jsou počáteční pH, iontová síla, koncentrace iontů těžkých kovů v původním roztoku, typ sorbentu a množství sorbentu, znalosti těchto proměnných jsou nezbytné pro pochopení a matematický popis sorpčních procesů [13, 21, 25].

Montmorillonitu a jeho modifikovaným formám bylo v poslední době věnováno mnoho pozornosti, protože jako sorbent se záporným nábojem na vrstvách přirozeně sorbuje kationty těžkých kovů [18–20, 22, 25–28], např. Sr, Zn, Cd, Pb. Montmorillonit je také účinný sorbent organických sloučenin jako jsou barviva [15, 25, 26] a fosforečnanů [30]. Velkou výhodou sorpce na montmorillonit je, že je jednoduchý, levný a účinný způsob odstranění těchto kontaminantů vhodný pro použití i v rozvojových zemích.

Vhodně **modifikovaný montmorillonit** zejména ve svých monoionních formách má lepší sorpční vlastnosti. Zlepšení sorpčních vlastností bylo dokázáno např. u Ca-Mt (montmorillonit, který má v mezivrstevném prostoru pouze Ca^{2+} ionty) [22, 27]. Mnoho dalších autorů použilo jiné modifikace montmorillonitu například kyselinami aktivovaný Mt [10, 18], alkalicky modifikovaný [26], tepelně aktivovaný [16], celulórou modifikovaný Mt [15, 18], malými organickými kationty jako tetramethylamonium, [16, 18] nebo surfaktanty modifikovaný Mt [16, 20].

Oproti běžným modifikovaným formám montmorillonitu má magneticky modifikovaný montmorillonit nespornou výhodu. Po sorpčním procesu s nasorbovanými polutanty ho lze snadno vyjmout ze suspenze magnetickou separací. Szábo, 2007 *sec cit in* Vereš, 2009 dokázal, že modifikovaný montmorillonit s nasorbovanými ionty koaguluje (shlukuje se), a tím se lépe odebírají z vodního prostředí [30, 31]. Tilková a spol., 2009 zkoumali ve svém článku sorpci niklu na magneticky modifikovaný bentonit, ve kterém má montmorillonit většinové zastoupení [17, 18, 21, 27].

Při laboratorních sorpčních testech byly připraveny roztoky z iontů těžkých kovů o známých koncentracích, přičemž byla kontrolována iontová síla roztoků. Následně byl upravený jíl vložen do roztoku a po danou dobu ponechán. Poté byla změřena koncentrace daných těžkých kovů. Po hodnocení účinnosti sorpčních procesů byla dokázána závislost na typu sorbovaného těžkého kovu, počáteční iontové síle, teplotě a době styku sorbentu a sorbátu [10, 13, 16, 22].

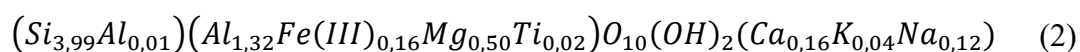
Současně s procesem sorpce probíhá i proces opačný. V okamžiku kdy je jíl vložen do vodného prostředí se na základě koncentračního spádu uvolňují ionty z minerálu do vodného prostředí (viz. níže kapitola loužení Mt v roztocích), čímž se mění iontová síla celkového roztoku, která ovlivňuje průběh sorpčních procesů, což je důležitým parametrem při matematickém popisu sorpčních procesů [13, 19].

3 Experimentální část

Experimentální část této bakalářské práce je věnována sledování stability montmorillonitu (Mt) a magneticky modifikovaného montmorillonitu (MMt) ve vodném prostředí. Součástí experimentální části je také příprava MMt. V dalších kapitolách jsou studovány a porovnávány vlastnosti obou materiálů.

3.1 Použité materiály

Jíl použitý v praktické části, byl čistý montmorillonit, který byl vytěžen v lokalitě Ivančice v České Republice. Toto naleziště je jedno ze vzácných nalezišť čistého montmorillonitu. Na základě chemického složení byl určen krystalochemický vzorec Ivančického montmorillonitu [25, 32]:



Chemické složení Mt, stanovené rentgenovou fluorescenční spektrometrií, uvádí Tabulka 2.

Tabulka 2 Složení montmorillonitu z naleziště Ivančice.

Parametr	Výsledek [hm. %]	Nejistota [hm. %]
Na ₂ O	0,093	± 0,047
MgO	3,07	± 0,62
Al ₂ O ₃	13,91	± 0,84
SiO ₂	57,47	± 4,03
K ₂ O	0,925	± 0,084
CaO	2,04	± 0,63
TiO ₂	0,296	± 0,030
Fe ₂ O ₃	3,40	± 0,14
Ztráta žíháním	17,75	± 1,07

Použité chemikálie

Pro přípravu MMt a experimenty sledující stabilitu obou materiálů byly použity následující chemikálie:

- heptahydrát síranu železnatého o čistotě 99,2 hm. %, MACH CHEMIKÁLIE s.r.o.
- hydroxid sodný o čistotě 98 hm. %, MACH CHEMIKÁLIE s.r.o.
- dihydrát chloridu barnatého (p.a.), MACH CHEMIKÁLIE s.r.o.
- dichroman draselný o čistotě 99,5 %, LACH: NER
- kyselina dusičná 65 % (p.a.), MACH CHEMIKÁLIE s.r.o.
- kyselina fluorovodíková 40 % (p.a.), MACH CHEMIKÁLIE s.r.o.
- kyselina chlorovodíková 36 % (p.a.), MACH CHEMIKÁLIE s.r.o.
- peroxid vodíku (p.a) 30 %, MACH CHEMIKÁLIE s.r.o.
- kyselina boritá (p.a), LACH: NER
- dimethylsulfoxan
- Pro kalibrační křivku AES-ICP byly použity jednoprvkové standardy, které byly dodány firmou MERCK spol. s.r.o. Standardy jsou nazývány standardním referenčním materiálem (standard reference materials) z Národního institutu pro standardy a technologie (national institute of standards and technology), o původní koncentraci 0,5 mol/l. Chemikálie použité na přípravu jednotlivých standardů shrnuje Tabulka 3.

Tabulka 3 Přehled použitých jednoprvkových standardů a sloučenin, ze kterých jsou připraveny.

Prvek	Složení standardu
Si	SiO ₂ v NaOH
Mg	Mg(NO ₃) ₂ v HNO ₃
Ca	Ca(NO ₃) ₂ v HNO ₃
K	KNO ₃ v HNO ₃
Fe	Fe(NO ₃) ₃ v HNO ₃
Al	Al(NO ₃) ₃ v HNO ₃
Ti	(NH ₄) ₂ TiF ₆ v H ₂ O

3.1 Úprava materiálu

Vysušený montmorillonit byl prosítován na síťovače Retsch na velikostní frakci pod 40 μ m. Upravený materiál byl rozdělen na poloviny, první část byla použita na sledování jeho stability ve vodném prostředí, druhá část na přípravu magnetické modifikace a na následné sledování jeho stability ve vodném prostředí.

Příprava magneticky modifikovaného montmorillonitu (MMt)

Nejprve byla připravena suspenze s magnetickými částicemi oxidů železa, které byly ve druhém kroku ukotveny na montmorillonitu [33, 34].

Postup přípravy suspenze oxidů železa

Za účelem přípravy suspenze oxidů železa bylo naváženo 0,8 g heptahydrátu síranu železnatého na laboratorních vahách (ADVENTURER Pro). K navážce bylo přidáno asi 100 ml deionizované vody. Po rozpuštění byl do roztoku za stálého míchání přidáván po kapkách roztok 20 % NaOH, za současného měření pH (pH metrem GRYF 158). Po dosažení pH 11,5 bylo přidávání roztoku NaOH ukončeno a vzniklá suspenze byla vložena do mikrovlnné trouby (CWR.TECH, výkon:1200 W, frekvence: 2450 MHz) na plný výkon na deset minut. Po uplynutí stanovené doby působení mikrovlnného záření, byla na dně kádinky suspenze s obsahem černých dispergovaných částic, následovala opakovaná dekantace deionizovanou vodou (asi 100 ml). Vždy po přidání deionizované vody byla provedena kapková zkouška na obsah síranových iontů roztokem chloridu barnatého. Celý tento proces byl několikrát opakován do doby, kdy zkouška na obsah síranových iontů byla negativní.

Příprava magneticky modifikovaného montmorillonitu

Připravená suspenze zbavena síranových iontů byla použita k přípravě magnetické modifikace montmorillonitu tak, že byly odváženy 2 g Mt a ty byly přidány do suspenze oxidů železa a skleněnou tyčinkou míchány asi po dobu 15 minut. Po 24 hodinách byla suspenze zfiltrována přes filtr (PRAGOPOR 8, PRAGOCHEMA spol.). Výsledný produkt byl vysušen volně na vzduchu při laboratorní teplotě.

Následně byla provedena charakterizace připraveného magneticky modifikovaného materiálu a byla studována stabilita modifikovaného i nemodifikovaného materiálu ve vodném prostředí při interakci s deionizovanou vodou.

3.2 Sledování stability Mt a MMt v deionizované vodě v závislosti na čase a na poměru tuhé a kapalné fáze

Pro zkoumání stability montmorillonitu v prostředí byla použita metoda loužení v deionizované vodě. Cílem je zjištění množství vybraných iontů, které jsou vyplavovány ze struktury jílu.

Nemodifikovaný i modifikovaný montmorillonit byl navážen na laboratorních vahách (Adventurer Pro). Dané navážky (0,01g a 0,1g) byly kvantitativně převedeny do uzavíratelných nádob na vzorky. K jednotlivým navážkám bylo přidáno v odměrných baňkách odměřené množství deionizované vody (100 ml, 50 ml, 25 ml). Nádoby se vzniklými suspenzemi byly umístěny na rotační třepačku Heidolph Reax 20 a po určenou dobu (1 hodina, 6 hodin a 24 hodin) byly míchány otáčením rychlostí 6 otáček/min. Označení vzorků, jednotlivé navážky, objemy deionizované vody a doba třepání jsou uvedeny v Tabulce 4. Po ukončení experimentu byla kapalná fáze oddělena filtrací pomocí filtrační aparatury.

V získaném extraktu bylo změřeno pH. Další část extraktu byla stabilizována přídavkem koncentrované kyseliny dusičné na pH 2. V takto upraveném extraktu byly stanoveny sledované prvky metodou atomové emisní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou (AES-ICP).

Tabulka 4: Označení vzorků při sledování stability montmorillonitu ve vodném prostředí.

<i>označení vzorku</i>	<i>m[g]</i>	<i>V[ml]</i>	<i>t[h]</i>
<i>M1</i>	0,01	100	1
<i>M2</i>	0,1	100	1
<i>M3</i>	0,1	50	1
<i>M4</i>	0,1	25	1
<i>M5</i>	0,01	100	6
<i>M6</i>	0,1	100	6
<i>M7</i>	0,1	50	6
<i>M8</i>	0,1	25	6
<i>M9</i>	0,01	100	24
<i>M10</i>	0,1	100	24
<i>M11</i>	0,1	50	24
<i>M12</i>	0,1	25	24
<i>MMt1</i>	0,01	100	24
<i>MMt2</i>	0,1	100	24
<i>MMt3</i>	0,1	50	24
<i>MMt4</i>	0,1	25	24

3.3 Použité metody analýzy

Stanovení pH

Stanovení pH proběhlo pomocí pH metru (GRYF 158). Bylo změřeno pH deionizované vody, ve které byly vzorky louženy. Následně po loužení vzorků Mt a MMt proběhlo měření pH výsledného extraktu.

Titrační stanovení dvoumocného železa

V původním i magneticky modifikovaném montmorillonitu Bylo provedeno stanovení dvoumocného železa. Stanovení dvoumocného železa bylo provedeno titrační metodou dle normy ČSN 72 202041 část 11 [35]. Tato norma se týká stanovení dvoumocného železa ve struskách. Bylo dokázáno, že tento postup platí i pro montmorillonit ověřením Mosbauerovou spektroskopií [25].

Podstatou stanovení je rozložení vzorku v kyselině chlorovodíkové za přídavku kyseliny fluorovodíkové v atmosféře oxidu uhličitého. Po přídavku kyseliny borité

je dichroman draselný titrován do roztoku s rozpuštěným vzorkem. Jako indikátor byl použit difenylsulfonan, který byl přidán do roztoku s kyselinou boritou.

Dle rovnice (3) uvedené v normě ČSN 72 202041 část 11, pro výpočet hmotnostní koncentrace oxidu železnatého, následně tato hodnota byla přepočtena na železo podle vztahu:

$$c_3 = \frac{V_m \cdot 0,007185}{m_n} \cdot 100\% \quad (3)$$

c_3 ...hmotnostní koncentrace oxidu železnatého ve vzorku [hm. %]

V_m ...objem titračního činidla [ml]

m_n ... hmotnost navážky vzorku [g]

Stanovení chemického složení

Chemické složení montmorillonitu bylo stanoveno rentgenovou fluorescenční spektroskopií (XRFS). Tato metoda je založena na detekci sekundárního záření emitované vzorkem po ozáření budícím primárním rentgenovým svazkem [36].

Po dopadu primárního svazku bylo elektronům v elektronovém obalu atomů vzorku dodáno kvantum energie, které způsobilo přeskok elektronů ve vnitřních slupkách atomu na vyšší energetickou hladinu. Při návratu na původní hladinu je vyzářena energie v podobě elektromagnetického záření, které je detekováno [37].

Výstupem XRFS je spektrum s píky, které odpovídají jednotlivým rozdílům energetických hladin. XRFS umožňuje prvkovou analýzu pevného vzorku [36].

K analýze byl použitý přístroj Spectro Xepos, firmy Spectro s.r.o. (Německo).

Stanovení celkového obsahu Fe

Stanovení celkového železa bylo provedeno metodou AES-ICP (viz. níže). Při stanovení byly vzorky rozloženy ve směsi kyselin a AES-ICP byl stanoven obsah celkového železa.

Při stanovení byl dodržován standardní operační postup OAA-01-05 [38], jehož spolehlivost byla ověřena na silikátovou matici. Tento postup umožňuje stanovit více kovů, za účelem porovnat stabilitu modifikovaného a nemodifikovaného montmorillonitu bylo stanoveno pouze železo.

Vzorek byl navážen na danou navážku a byl odkuřován s HF, s HNO₃ a H₂O₂. Reakční směs byla zahřívána pod refluxem s HCl. Po ukončení rozkladu byl získaný roztok po ochlazení kvantitativně převeden do odměrné baňky o objemu 50 ml. Po doplnění deionizovanou vodou byl roztok analyzován výše uvedenou metodou.

Stanovení koncentrace vybraných prvků ve vodných extraktech

Stanovení vybraných prvků (Na, K, Ca, Mg, Si, Fe, Al, Ti) ve vodném extraktu bylo provedeno atomovou emisní spektroskopií s indukčně vázanou plazmou (AES-ICP). Jedná se o analytickou metodu, která umožňuje stanovit koncentraci 72 prvků v kapalném vzorku [36].

Podstatou této metody je, detekce monochromatického záření získaného z polychromatického záření emitovaného vzorkem. K atomizaci vzorku a následné excitaci elektronů ve valenčních energetických hladinách dochází po dodání velkého množství energie, čehož je dosaženo pomocí **indukčně vázané plazmy (ICP)** [39].

Nejdůležitější součástí ICP je vysokofrekvenční cívka, kterou protéká velký elektrický proud. Cívka indukuje velké elektromagnetické pole, díky kterému vzniká plazma z inertního plynu (v tomto případě argonu) o vysoké teplotě. Působením plazmy na vzorek je vzorek atomizován a excitován. Argon je zde využíván i jako nosný plyn, který vnáší vzorek do plazmatu [36].

Elektrony ve valenční vrstvě stanovovaného atomu absorbují energii plazmatu a přechází do excitovaného stavu. Excitovaný stav není pro ně energeticky výhodný, a tak se vracejí zpět na svou původní energetickou hladinu, přičemž emitují energii ve formě elektromagnetického záření. Emitovaná energie se rovná rozdílu energetických hladin, která je charakteristická pro každý prvek. Elektromagnetické záření je následně monochmatizováno, detekováno a kvantifikováno. Výstupem AES-ICP je tedy charakteristické spektrum, ze kterého je patrné, které prvky vzorek obsahoval. (kvalitativní analýza) [40].

Kvantitativní analýza vzorků byla provedena na základě sledování intenzity emitovaného záření vzorku a standardů pomocí metody kalibrační křivky. Ke stanovení byly použity standardy o známých koncentracích, na kterých byla určena lineární odezva detektoru na koncentraci iontů v roztoku. Následně byly tyto hodnoty porovnány s hodnotami naměřenými u vzorků a tím určena jejich koncentrace. AES-ICP byla kalibrována, tak aby deionizovaná voda byla považována za slepý vzorek s nulovou koncentrací iontů.

Pro analýzu byl použitý přístroj Ciros Vision firmy Spectro, s.r.o. (Německo), který je uveden na Obrázku 6.



Obrázek 6 AES-ICP

3.5 Postup zpracování výsledků AES-ICP

Ve vodném výluhu nemodifikovaného i modifikovaného montmorillonitu byl stanoven obsah vybraných kationtů pomocí AES-ICP. Naměřené koncentrace byly přepočteny na odpovídající obsah v pevné fázi podle vztahu (4):

$$c_2 = \frac{c_1 \cdot V}{m_n} \quad (4)$$

c_1 koncentrace prvku ve výsledném extraktu [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$]

c_2 koncentrace prvku vztažená na gram vzorku [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$]

m_n navážka vzorku [g]

V objem extrakčního činidla [l].

4 Výsledky a diskuze

4.1 pH získaných extraktů

Jak už bylo zmíněno, montmorillonit interaguje s deionizovanou vodou o pH $6,99 \pm 0,14$. V průběhu interakce dochází k vyplavování prvků do vodného prostředí. Výsledné složení extraktu je závislé na mnoha faktorech a jedním z měřítek interakce je výsledné pH extraktu. Výsledky měření pH výsledných extraktů jsou uvedeny s nejistotami měření, v Tabulce 5.

Tabulka 5 pH vodného extraktu montmorillonitu a jeho magnetické modifikace.

<i>označení vzorku</i>	<i>Čas [h]</i>	<i>Poměr tuhé a kap fáze</i>	<i>pH extraktu</i>
<i>M1</i>	1	0,01 g Mt/100 ml	$6,49 \pm 0,13$
<i>M2</i>	1	0,1 g Mt/100 ml	$6,18 \pm 0,13$
<i>M3</i>	1	0,1 g Mt/50 ml	$6,01 \pm 0,13$
<i>M4</i>	1	0,1 g Mt/25 ml	$5,71 \pm 0,12$
<i>M5</i>	6	0,01 g Mt/100 ml	$6,76 \pm 0,14$
<i>M6</i>	6	0,1 g Mt/100 ml	$6,78 \pm 0,14$
<i>M7</i>	6	0,1 g Mt/50 ml	$6,11 \pm 0,13$
<i>M8</i>	6	0,1 g Mt/25 ml	$5,99 \pm 0,12$
<i>M9</i>	24	0,01 g Mt/100 ml	$5,95 \pm 0,12$
<i>M10</i>	24	0,1 g Mt/100 ml	$6,14 \pm 0,13$
<i>M11</i>	24	0,1 g Mt/50 ml	$6,12 \pm 0,13$
<i>M12</i>	24	0,1 g Mt/25 ml	$6,68 \pm 0,14$
<i>MMt1</i>	24	0,01 g MMt/100 ml	$7,50 \pm 0,15$
<i>MMt2</i>	24	0,1 g MMt/100 ml	$7,60 \pm 0,16$
<i>MMt3</i>	24	0,1 g MMt/50 ml	$7,41 \pm 0,15$
<i>MMt4</i>	24	0,1 g MMt/25 ml	$7,30 \pm 0,15$

Jak už bylo zmíněno v předchozích kapitolách, montmorillonit patří mezi bobtnavé jílové minerály a to znamená, že ve vodném prostředí voda proniká do mezivrstevného prostoru a tím se zvyšuje mezivrstevná vzdálenost. Deionizovaná voda použitá při tomto experimentu měla pH 6,99. V důsledku autoprotolýzy vody mohly OH^- skupiny reagovat s kationty v mezivrstvi a urychlovaly jejich přechod do vodného roztoku. Zatímco H_3O^+ skupiny interagují se záporným nábojem na vrstvách i s anionty ve vrcholech polyedrů. Tímto způsobem narušovaly strukturu vrstev. Z výsledných hodnot pH vyplývá, že v důsledku prodloužení doby styku kapalně fáze s montmorillonitem se vyplavují prvky zásaditějšího charakteru.

Extrakty připravené z modifikovaného montmorillonitu mají obecně vyšší pH než extrakty připravené z nemodifikované formy montmorillonitu, což naznačuje přítomnost většího množství zásadotvorných kationtů.

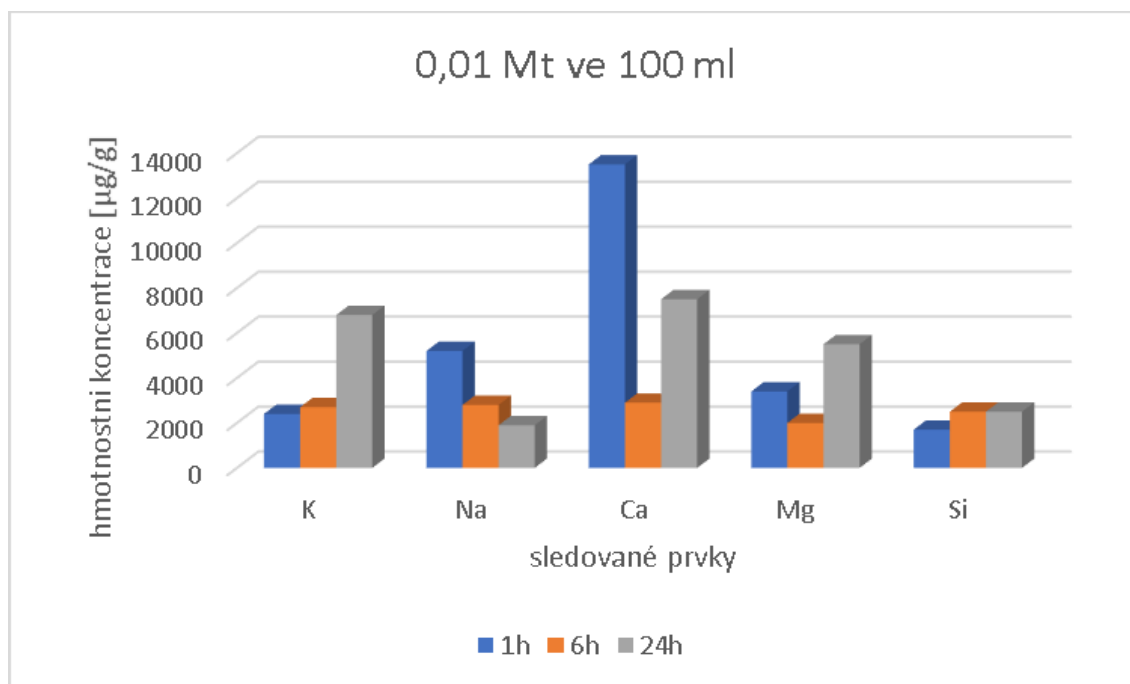
4.2 Sledování stability montmorillonitů

4.2.1 Nemodifikovaný montmorillonit

Z naměřených koncentrací jednotlivých sledovaných prvků, které jsou uvedeny v příloze bakalářské práce (Tabulka 8) byly dle vzorce (4) vypočteny hmotnostní koncentrace. Ze sledovaných prvků (křemík, sodík, draslík, hořčík, vápník, železo, titan, hliník) byly ve vodném extraktu koncentrace Al a Fe, Ti pod mezí stanovitelnosti (MZ) použitého přístroje ke stanovení (MZ pro Al je $0,02 \text{ mg/dm}^{-3}$, MZ pro Fe je $0,005 \text{ mg/dm}^{-3}$ a MZ pro Ti je $0,004 \text{ mg/dm}^{-3}$) a tedy nebyly dále zpracovávány.

Nejvýraznější změna v koncentraci sledovaných prvků v připraveném extraktu byla pozorována u experimentu při poměru pevné a kapalné fáze 0,01 g Mt do 100 ml deionizované vody. Porovnání množství vyloužených prvků přepočtené na obsah prvku v tuhé fázi je uvedeno na Obrázku 7.

Na Obrázku 7 jsou na ose x znázorněny jednotlivé prvky, jejichž koncentrace byla nad mezí detekce použité metody stanovení a na ose y hmotnostní koncentrace přepočtená podle vzorce (4).



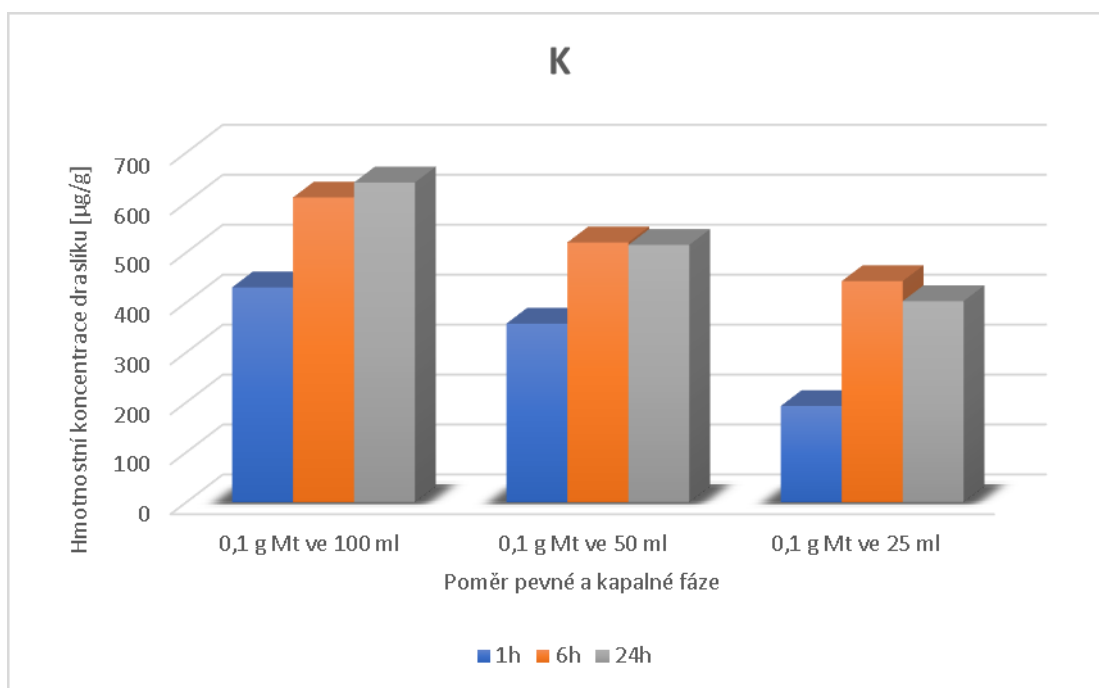
Obrázek 7 hmotnostní koncentrace prvků pro poměr pevné a kapalné fáze 0,01 g Mt/100ml

Z Obrázku 7 vyplývá časová závislost vylouženého množství u draslíku, hořčíku. U hořčíku pravděpodobně došlo k chybě experimentu u šestihodinové doby loužení. Opačný trend u časové závislosti vylouženého množství sodíku naznačuje, že se při delším loužení se vyrovnala koncentrace v mezivrstvě a okolním a původně vyloužený sodík zpět vstoupil do mezivrstvy. U vylouženého množství vápníku pravděpodobně došlo k chybě experimentu v důsledku nehomogenity materiálu u jednohodinové nebo šesti hodinové doby loužení, proto nelze jednoznačně určit trend časové závislosti vylouženého množství. Vyloužené množství křemíku se ustálilo po šesti hodinách, což naznačuje, že se struktura vrstev dále nemění a montmorillonit je stabilní. Vysoká koncentrace vyloužených prvků může být způsobena nízkou navázkou Mt, která měla za následek, že částice Mt se neshlukovaly, a tedy docházelo k intenzivním interakcím mezi deionizovanou vodou a Mt.

Koncentrace sledovaných prvků u zbývajících poměrů tuhé a kapalné fáze, jejichž koncentrace byla nad mezí detekce, jsou uvedeny na Obrázcích 8-12, kde na ose x jsou jednotlivé sledované poměry tuhé a kapalné fáze a na ose y vyloužené množství. Obrázky současně porovnávají vyloužená množství prvků v závislosti na době loužení.

Ze srovnání vylouženého množství pro jednotlivé poměry tuhé a kapalné fáze pro draslík v definovaných časech (Obrázek 8) vyplývá, že s rostoucím časem roste množství vylouženého prvku u všech poměrů do času 6 hodin. Následně dochází k vyrovnaní koncentrace vylouženého K (s ohledem na nejistotu stanovení), protože je koncentrace téměř shodná pro doby loužení 6 a 24 hodin. Dochází tedy k dosažení rovnováhy mezi obsahem K v mezivrstvě a jeho koncentrací v okolním roztoku.

Z Obrázku 7 a 8 také vyplývá, že nejvyšší vyloužené množství K je pro poměr 0,01g/100 ml. Pro poslední dva poměry tuhé a kapalné fáze (Obrázek 8) jsou vyloužená množství s ohledem na nejistotu stanovení velmi obdobná.



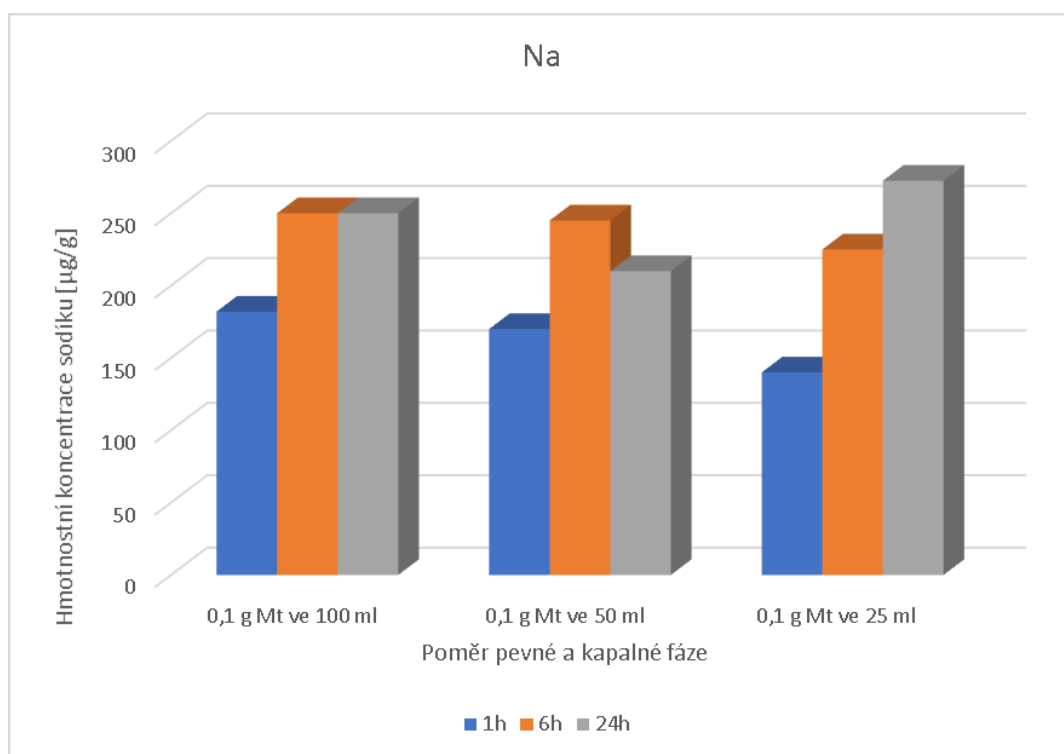
Obrázek 8: závislost hmotnostní koncentrace vylouženého draslíku na poměru pevné a kapalné fáze

Ze srovnání vylouženého množství pro jednotlivé poměry tuhé a kapalné fáze pro sodík (Obrázek 9) v definovaných časech vyplývá, že vliv doby loužení se projevil pouze u 1 hodinového loužení. Rozdíl mezi 6 a 24 hodinovým loužením pro jednotlivé

poměry tuhé a kapalné fáze není tak výrazný a lze je s přihlédnutím k nejistotám měření (viz. Tabulka v příloze) považovat za shodný.

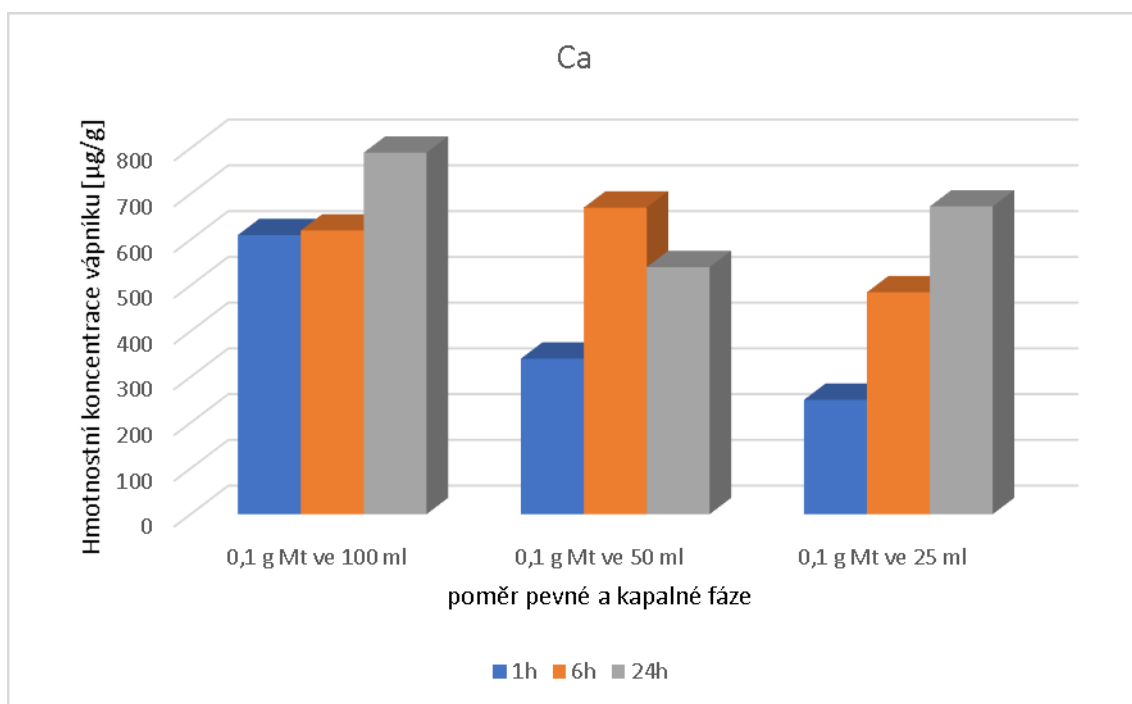
Poměr tuhé a kapalné fáze rovněž neovlivnil vylouženou koncentraci sodíku výrazně. Lze konstatovat, že Na bude z mezivrství přecházet do roztoku přibližně stejně u poměrů tuhé a kapalné fáze zobrazených na Obrázku 9, ale u poměru 0,01/100 ml se rovnováha ustaluje na řádově odlišné úrovni.

Porovnání výsledků zobrazených na Obrázku 9 a vylouženým množstvím Na pro poměr tuhé a kapalné fáze 0,01/100 ml (Obrázek 7) vyplývá odlišné chování uvedeného prvku v průběhu loužení v závislosti na čase. Uvedená skutečnost bude předmětem dalšího studia.



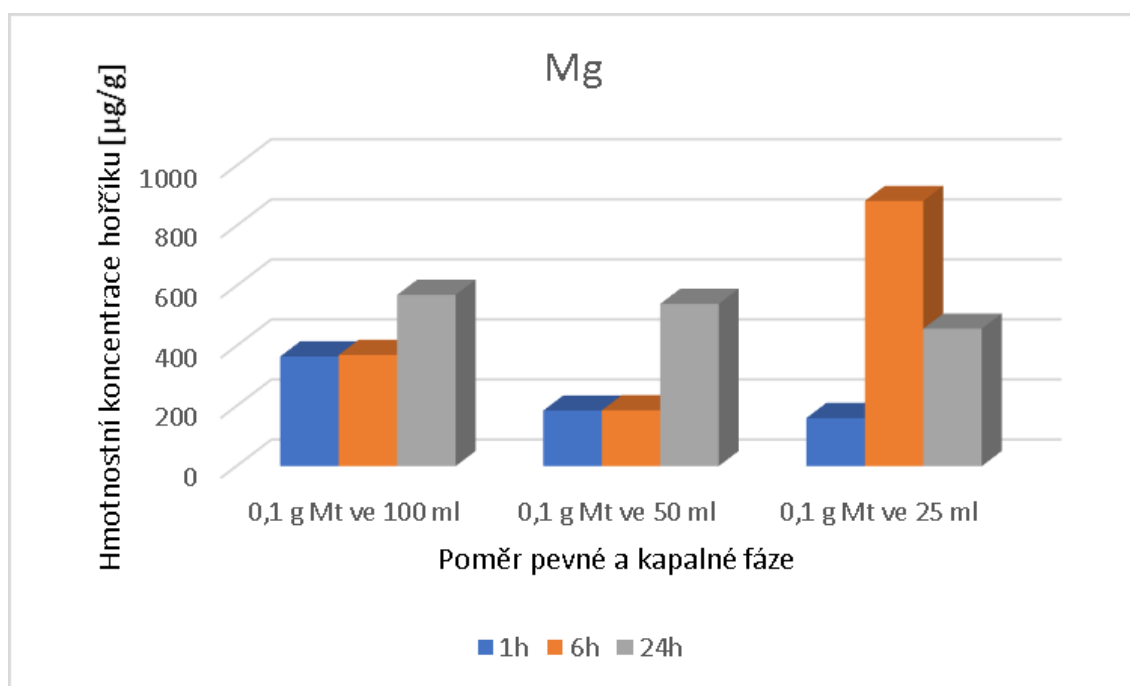
Obrázek 9 Závislost hmotnostní koncentrace vylouženého sodíku na poměru pevné a kapalné fáze

Ze srovnání vylouženého množství pro jednotlivé poměry tuhé a kapalné fáze pro vápník (Obrázek 10) v definovaných časech vyplývá výrazná časová závislost vyloužené koncentrace vápníku u poměru tuhé a kapalné fáze 0,1/25 ml. Zbývající závislosti s ohledem na nejistotu stanovení nejsou tak jednoznačné. Z Obrázku 10 také vyplývá, že vyloužená koncentrace vápníku je silně závislá na poměru tuhé a kapalné fáze a je nejvyšší pro poměr 0,1 g/100 ml.



Obrázek 10 Závislost hmotnostní koncentrace vylouženého vápníku na poměru pevné a kapalné fáze

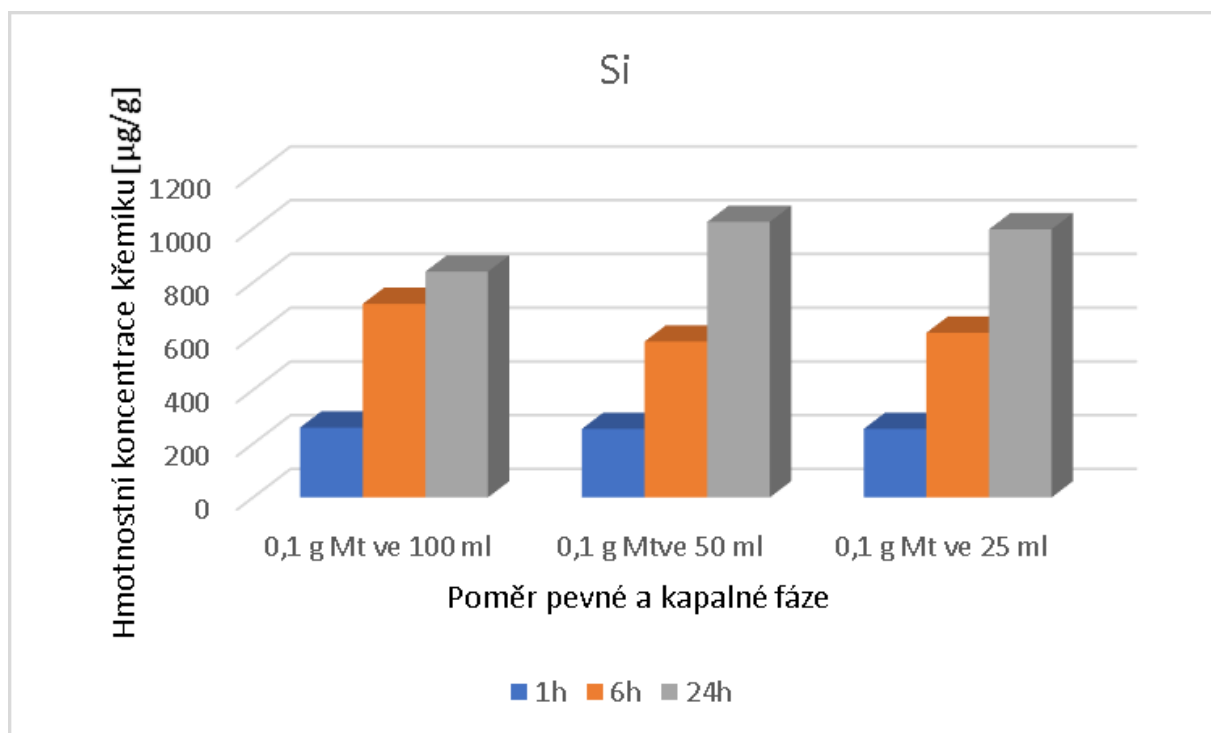
Ze srovnání vylouženého množství pro jednotlivé poměry tuhé a kapalné fáze pro hořčík (Obrázek 11) vyplývá, že v definovaných časech existuje nevýrazná časová závislost koncentrace hořčíku v extraktu. Z Obrázku je patrné, že pro 6 h loužení při poměru tuhé a kapalné fáze 0,1 g Mt/25 ml zřejmě došlo k chybě experimentu. Tuto nepřesnost mohla způsobit nehomogenita materiálu a nízká navážka vzorku. Tato skutečnost se projevila také u vylouženého množství při poměru tuhé a kapalné fáze 0,01/100ml (Obrázek 7). Je možné, že Mg je v mezivrstvě rozptýlen nehomogenně a nízké navážky použité v experimentu neumožní definovat jednoznačné závislosti.



Obrázek 11 Závislost hmotnostní koncentrace vylouženého hořčíku na poměru pevné a kapalné fáze

Ze srovnání vylouženého množství pro jednotlivé poměry tuhé a kapalné fáze pro křemík (Obrázek 12) vyplývá jednoznačná časová závislost koncentrace vylouženého křemíku na době loužení. V Obrázku 12 je zřejmá také mírná závislost na poměru tuhé a kapalné fáze u poměrů 0,1 g Mt/100 ml, 0,1 g Mt/50 ml a 0,1 g Mt/25 ml. Poměr tuhé a kapalné fáze 0,01 g Mt/100 ml neovlivňuje vylouženou koncentraci křemíku při době loužení 1 hodina (Obrázek 7). Na základě koncentrace křemíku ve vodném extraktu lze usuzovat, že vazby atomu křemíku v centrálních pozicích byly porušeny a následně proběhla hydratace iontu a poté iont přechází do roztoku. Uvedený mechanismus je výraznější u poměru tuhé a kapalné fáze 0,01/100ml (Obrázek 7).

Z obrázku 12 vyplývá, že se ze struktury Mt vyplavuje určité množství křemíku, který pochází z centrálních tetraedrických pozic, což znamená, že se může měnit struktura vrstev. Což může být způsobeno tím, že vazba Si-O je polární a na kyslíkových atomech je parciální záporný náboj, který interaguje se skupinami H_3O^+ a na křemičitém iontu se indukují kladný parciální náboj, který interaguje s OH^- skupinami [4].



Obrázek 12 Závislost hmotnostní koncentrace vylouženého křemíku na poměru pevné a kapalné fáze

Na Obrázcích 7-12 jsou zobrazeny hmotnostní koncentrace iontově výměnných prvků, které se ve formě iontů nacházejí v mezivrství, kde jsou vázány slabšími interakcemi. Záporně nabitě OH^- a parciální náboje na molekulách vody vytvářejí okolo těchto iontů hydratační obal a pak na základě koncentračního spádu unikají do roztoku. Když koncentrace mezi tuhou a kapalnou fází vyrovnají, rychlost vyloužení ze struktury jílu poklesne a případně dochází k návratu iontu do struktury mezivrství. Pak se již koncentrace vyloužených iontů nemění.

Hliník byl naměřen pod mezí detekce AES-ICP, což koresponduje s teorií, protože pro montmorillonit je typická velmi nízká až žádná izomorfní substituce hliníku za křemík v tetraedrických pozicích.

4.2.2 Vlastnosti a složení magneticky modifikovaného montmorillonitu

Uvedeným postupem byl připraven magneticky modifikovaný montmorillonit, ve kterém byl stanoven obsah celkového (AES-ICP) a dvojmocného (titrační stanovení) železa.

Výsledky stanovení celkového Fe v Mt a MMt

Stanovení celkového železa bylo provedeno po rozkladu vzorků na AES-ICP.

Tabulka 6 Výsledky provedených analýz obsahu celkového i dvojmocného železa v obou studovaných materiálech.

	Mt	MMt
	[hm. %]	[hm. %]
Fe (celkové)	2,4±0,1	8,5±0,4
FeO (oxid železnatý)	0,24±0,03	1,49±0,06

Z Tabulky 5 vyplývá, že v magneticky modifikovaném montmorillonitu je obsah celkového železa 3,5 větší.

V magneticky modifikovaném montmorillonitu se železo vyskytuje v těchto sloučeninách FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 [20]. Stanovením forem železa spolu s rentgenovou

difrakcí bylo dokázáno, že během použité přípravy magnetické formy materiálu vznikají především magnetický $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a Fe_3O_4 .

Důkaz magnetických vlastností MMt

Magnetické vlastnosti MMt byly ověřeny působením magnetického pole. Na Obrázku 13 je patrné že MMt je přitahován k magnetu.



Obrázek 13 Důkaz magnetických vlastností MMt

4.2.3 Chování magneticky modifikovaného montmorillonitu ve vodném prostředí

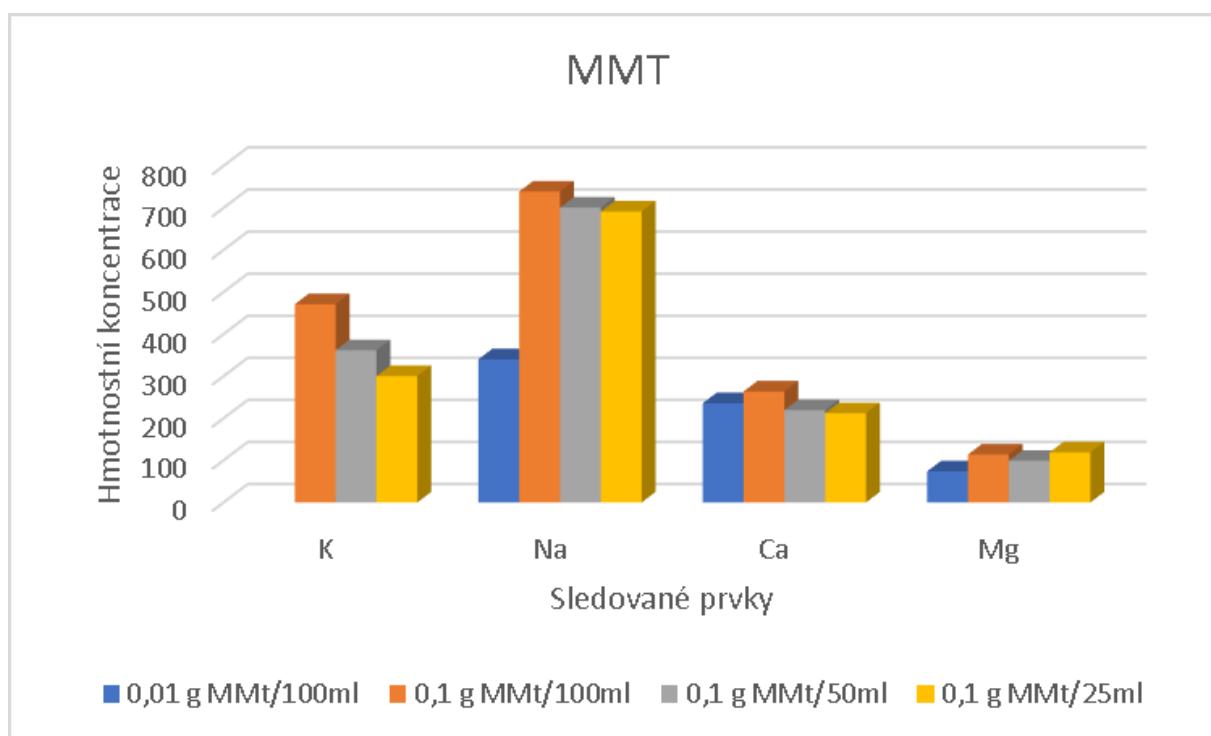
Stanovení vybraných prvků ve vodném extraktu bylo provedeno metodou AES-ICP totožně jako u nemodifikovaného montmorillonitu. Koncentrace Al a Ti v extraktu byly stejně jako u extraktů připravených Mt pod mezí stanovitelnosti použité analytické techniky. Koncentrace vyloučeného železa byla však nad mezí stanovitelnosti. Z výsledků stanovených koncentrací sledovaných prvků v extraktu připraveného z Mt vyplynulo, že nejzřetelnější změna koncentrace byla u výluhů po 24 hodinovém loužení a proto byly v této bakalářské práci provedeny experimenty s MMt pouze pro dobu loužení 24 hodin.

Koncentrace sledovaných prvků, jejichž koncentrace byla nad mezí stanovitelnosti s výjimkou Fe a Si, pro jednotlivé poměry tuhé a kapalné fáze jsou uvedeny na Obrázku 16, kde na ose x jsou jednotlivé sledované prvky a na ose y vyloužené množství prvku po přepočtu na tuhou fázi.

Z Obrázku 14 vyplývá, že s ohledem na nejistotu stanovení uvedených prvků vyloužené množství vápníku a hořčíku nezávisí na poměru tuhé a kapalné fáze. Vyloužené množství sodíku se od poměru 0,1 g MMt/100 ml s ohledem na nejistotu měření významně nemění. U draslíku se projevuje klesající trend, který naznačuje, že při vyšších navážkách

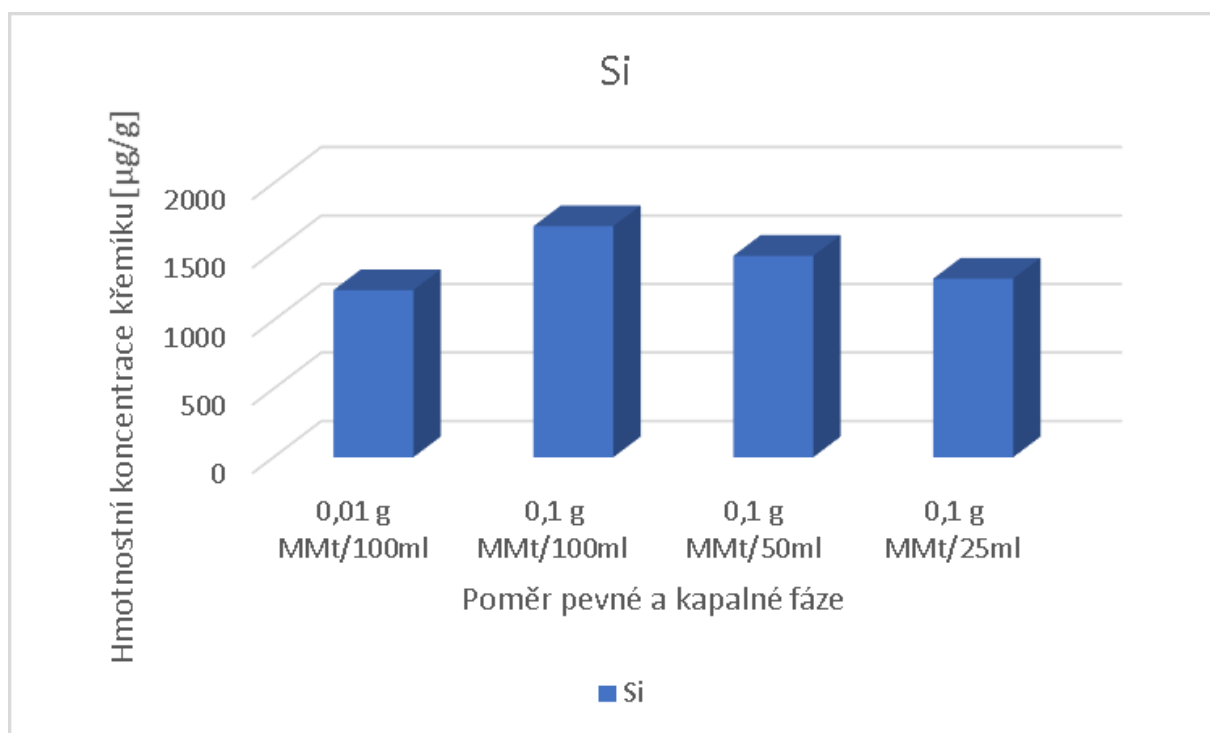
uniká do roztoku z mezivrstev méně K. Vyloužené množství K u poměru 0,01g MMt/100 ml není do Obrázku 14 zahrnuto, jelikož výrazně převyšuje ostatní hodnoty. Naměřená koncentrace K ve vodném extraktu byla 0,77 mg/l, což po přepočtech podle vzorce (4) odpovídá 7700 µg/g.

Z Obrázku 14 vyplývají vlastnosti magneticky modifikovaného montmorillonitu ve vodném prostředí. Výměnné kationty Mg, Ca, Na a K jsou obdobně jako u Mt vyplavovány z mezivrstev.



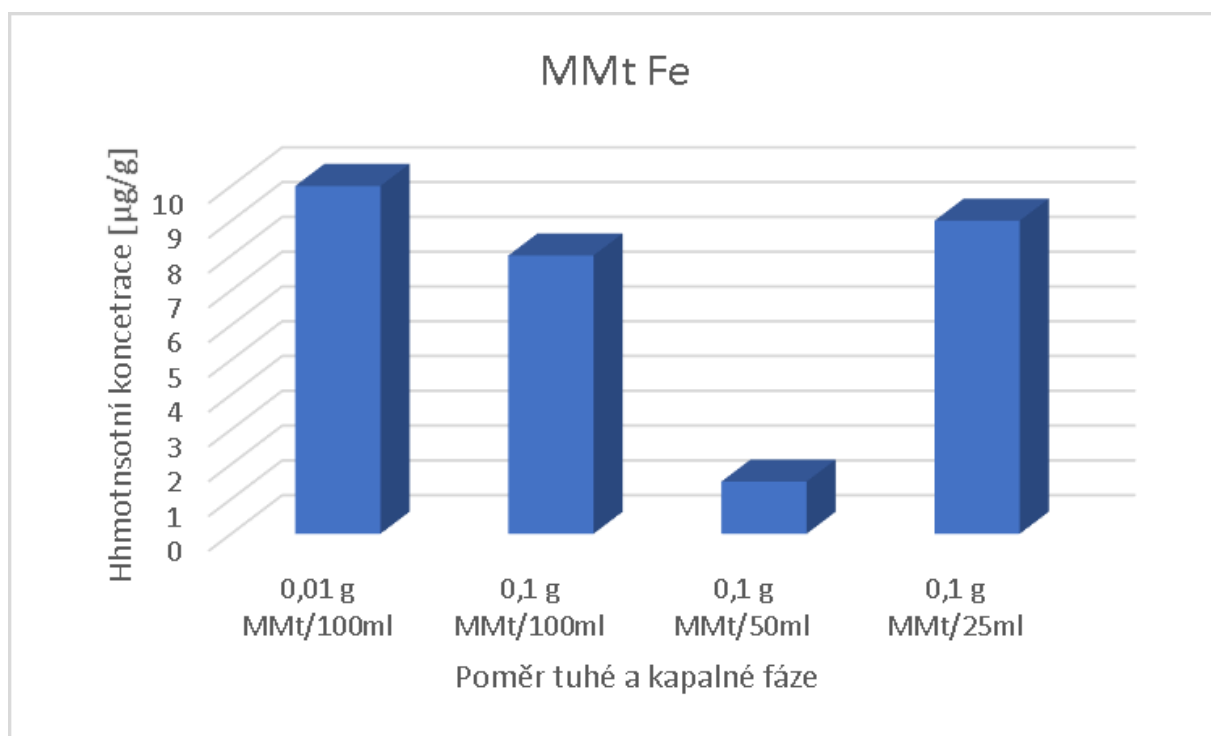
Obrázek 14 hmotnostní koncentrace vybraných prvků v MMt

Na Obrázku 15 je srovnání vylouženého množství Si, s ohledem na nejistotu stanovení je pro všechny poměry tuhé a kapalné fáze shodné.



Obrázek 15 hmotnostní koncentrace Si v MMt

Na Obrázku 16 je srovnání vyloužené koncentrace železa ve vybraných poměrech tuhé a kapalné fáze. V porovnání obsahu celkového železa stanovením po rozložení vzorku (8,47 hm. %) a vylouženého železa v deionizované vodě v řádech jednotek mikrogramů na gram. Vzhledem k velmi nízkým koncentracím železa v extraktech lze konstatovat, že oxidy železa v MMt jsou velmi pevně kotveny na Mt a tedy při styku s vodou nedochází k jejich přechodu do kapalné fáze. MMt si tak zachová magnetické vlastnosti.



Obrázek 16 hmotnostní koncentrace železa v MMt

Porovnání vylouženého množství s původním obsahem prvků v materiálech

V tabulce 2 jsou uvedeny hmotnostní procenta daných prvků přepočtené na oxidy pro porovnání vylouženého a původního množství byly použity hodnoty přepočítány přes jejich relativní atomové hmotnosti.

Obsah Na v Mt je 690 $\mu\text{g/g}$, naměřené vyloužené množství Na ve výluhu pro poměr tuhé a kapalné fáze a 1 hodinu loužení se této hodnotě blíží. Z uvedeného vyplývá, že při prvním kontaktu Mt s vodou dochází k vyloužení téměř celého obsahu Na do vodného roztoku. Po delším kontaktu Mt s vodným roztokem se ustavuje rovnováha mezi obsahem Na v mezivrstvi a vodným roztokem. Ustavení této rovnováhy výrazně ovlivňuje doba styku materiálu s vodným roztokem a poměr tuhé a kapalné fáze. V důsledku postupu přípravy MMt došlo k odstranění části Na, a tedy vyloužená množství jsou podstatně nižší. Z porovnání vylouženého množství K z obou materiálů s jeho obsahem v Mt vyplývá, že během přípravy MMt se K tak intenzivně nevyloužil jako Na a naopak zůstal v mezivrstvi. Výrazně více se pak vyloužil z MMt, kde obdobně jako u Na dochází k nejvýraznějšímu vyloužení po jedné hodině kontaktu s deionizovanou vodou. Tato hodnota vylouženého množství odpovídá jeho obsahu v Mt ($\approx 7700 \mu\text{g/g}$). Další dva ionovyměnné prvky, Ca a Mg, byly z mezivrstvi vyplaveny částečně s výjimkou Ca při jednohodinového loužení při poměru tuhé a kapalné fáze 0,01/100 ml. U uvedeného se projevil obdobný efekt jako u Na. Hliník a titan se z obou materiálů prakticky neuvolňovaly na rozdíl od Si, jehož vyloužené množství je v porovnání s jeho celkovým obsahem zanedbatelné. Proto pravděpodobně ani vyloužené množství Si neovlivní strukturu Mt i MMt. Uvedené konstatování je nutné ověřit metodou rentgenové difrakce v na tuto práci v navazujících experimentech.

Porovnání stability Mt a MMt

V porovnání nemodifikovaného montmorillonitu s modifikovaným, je patrné že hmotnostní koncentrace křemíku vylouženého ze struktury u MMt o něco větší než u Mt. Což naznačuje, že magneticky modifikovaný montmorillonit je méně stabilní, přesto tento rozdíl však není signifikantní, pohybuje se max. $23 \pm 6 \%$.

Protože se ve výluzích objevují iontověvýměnné prvky (K, Ca, Na a Mg) znamená, že v průběhu loužení dochází k postupnému ustavení rovnováhy mezi obsahem iontověvýměnných prvků ve struktuře Mt a MMt a vodným roztokem. Tuto rovnováhu výrazně ovlivňuje poměr tuhé a kapalné fáze i doba loužení. Je pravděpodobné, že ani u doby loužení 24 hodin k ustavení rovnováhy nedošlo, zejména u K a Na. Vyloužené koncentrace železa jsou velmi nízké a ukazují na stabilní obsah magnetických oxidů Fe v připravené modifikaci.

5 Závěr

Bakalářská práce se zabývá stabilitou montmorillonitu a jeho magneticky modifikované formy ve vodném prostředí. Montmorillonit je významným přírodním sorbentem těžkých kovů. Za účelem jednoduššího odstraňování montmorillonitu z čištěné kapaliny je výhodné připravit magneticky modifikovanou formu montmorillonitu, díky které se bude sorbent hromadit při přiložení magnetu. Příprava této formy však může ovlivnit stabilitu montmorillonitu, a je nutné tyto změny studovat. Cílem práce bylo určit stabilitu montmorillonitu a magneticky modifikovaného montmorillonitu při styku s deionizovanou vodou za různých podmínek a porovnat ji navzájem.

V teoretické části práce je popsáno složení a struktura montmorillonitu. Dále se teoretická část zabývá možnostmi modifikace a jejich využití, větší pozornost je věnována využití montmorillonitu jako sorbentu těžkých kovů. V praktické části je popsán postup přípravy magneticky modifikované formy a vyhodnocen soubor experimentů, které byly provedeny za účelem určení změn obou materiálů vlastností montmorillonitu po modifikaci. Ke studiu stability byla použita metoda dynamického loužení se sledováním vybraných prvků ve vodném extraktu metodou atomové emisní spektroskopie s indukčně vázanou plazmou.

Z provedených experimentů vyplynulo, že při kontaktu obou forem montmorillonitu s vodou jsou iontově výměnné prvky K, Na, Ca, Mg vyplavovány z mezivrstev na základě koncentračního spádu, v závislosti na poměru pevné a kapalné fáze a na době loužení přibližně ve stejném množství. Si pocházející z centrálních tetraedrických pozic, je také vyplavován ze struktur vrstev do roztoku na základě interakce OH^- skupin a Si^{4+} , což naznačuje změnu struktury vrstev. Vyloužené množství Si vykazuje silnou závislost na čase a mírnou závislost na poměru pevné a kapalné fáze. U magneticky modifikovaného montmorillonitu je vyloužené množství Si o několik procent vyšší, přesto k přihlédnutí k nejistotám měření lze považovat modifikaci za stabilní. Ionty železa se z nemodifikované formy u všech vzorků vyluhovalo v množství, které bylo pod mezí stanovitelnosti použité metody stanovení. Magnetickou modifikací se obsah celkového železa ve vzorcích zvýšil z $2,4 \pm 0,10$ hm. % na $8,5 \pm 0,4$ hm. %. Přesto při styku s deionizovanou vodou bylo vyloužené množství Fe velmi nízké, blízké mezi stanovitelnosti, což naznačuje stabilitu magneticky modifikovaného montmorillonitu. U obou materiálů vyloužené množství Ti a Al byly zanedbatelné, pod mezí stanovitelnosti obou prvků ve vodném extraktu použitou metodou stanovení.

Zjištěné výsledky upozorňují na skutečnost při použití montmorillonitu, jako sorbentu je nutné sledovat, nejen množství adsorbátu zachyceného na montmorillonitu, ale také množství uvolněných kationtů z montmorillonitu do vodného roztoku. Tyto uvolněné kationty mohou ovlivnit proces adsorpce a mohou tak ovlivnit konstrukci modelů adsorpčních izoterem a z nich vypočtených parametrů adsorpce.

6 Zdroje a odborná literatura

- [1] WEISS, Zdeněk a Miloš KUŽVART. *Jílové minerály: jejich nanostruktura a využití*. Karolinum. 2005. ISBN 80-246-0868-5.
- [2] VALÁŠKOVÁ, Marta. *Vybrané vrstevnaté silikáty a jejich modifikované nanomateriály*. Akademické. 2012. ISBN 978-80-7204-811-3.
- [3] ČECH BARABASZOVÁ, Karla. *Nanotechnologie a nanomateriály*. Ostrava: Tiskárna Schenk, 2006. ISBN 80-248-1210-X.
- [4] BERGAYA, Faiza, Benny THENG, K.G. a Gerharg LAGALY. *Handbook of clay science*. Elsevier. 2006. ISBN 0-08-0441830-1.
- [5] GAŽO, Ján. *Všeobecná a anorganická chémia*. Alfa. 1974.
- [6] MUCK, Alexander. *Základy strukturní anorganické chemie*. Praha: Academia, 2006. ISBN 80-200-1326-1.
- [7] NGUYENOVÁ, Isabel. *Optimalizace výrobního procesu vermikulitových výrobků*. B.m., 2015. Vysoká škola báňská- Technická univerzita Ostrava.
- [8] CHMELÁŘOVÁ, Marie. *Syntéza a charakterizace fotoaktivních kompozitů typu g-C₃N₄/montmorillonit* [online]. B.m., 2017. VŠB - Technická univerzita Ostrava. Dostupné z: https://dspace.vsb.cz/bitstream/handle/10084/119416/CHM0053_FMMI_B3909_3909R014_2017.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [9] BAROŠOVÁ, Květoslava. *Využití modifikovaných fylosilikátů k úpravě odpadních vod* [online]. B.m., 2010. VŠB - Technická univerzita Ostrava. Dostupné z: https://dspace.vsb.cz/bitstream/handle/10084/82357/BAR691_HGF_N2102_2102T006_2010.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- [10] AKPOMIE, Kovo G. a Folasegun A. DAWODU. Acid-modified montmorillonite for sorption of heavy metals from automobile effluent. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences* [online]. 2016, **5**(1), 1–12. ISSN 23148535. Dostupné z: doi:10.1016/j.bjbas.2016.01.003
- [11] DOPITA, Václav. *Měření vlastností nanokompozitů*. B.m., 2018. VŠB - Technická univerzita Ostrava.
- [12] PRAUS, Petr. *Montmorillonite as adsorbent and carrier of selected chemical substances*. Ostrava: VŠB - Technical University of Ostrava, 2011. ISBN 978-80-248-2400-0.
- [13] AKPOMIE, Kovo G., Folasegun A. DAWODU a Kayode O. ADEBOWALE. Mechanism on the sorption of heavy metals from binary-solution by a low cost montmorillonite and its desorption potential. *Alexandria Engineering Journal* [online]. 2015, **54**(3), 757–767. ISSN 11100168. Dostupné z: doi:10.1016/j.aej.2015.03.025
- [14] MALACHOVÁ, Kateřina, Petr PRAUS, Zuzana RYBKOVÁ a Ondřej KOZÁK. Antibacterial and antifungal activities of silver, copper and zinc montmorillonites. *Applied Clay Science* [online]. 2011, **53**(4), 642–645. ISSN 01691317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2011.05.016

- [15] CAI, Jie, Miao LEI, Qian ZHANG, Jing Ren HE, Tian CHEN, Shuang LIU, Si Han FU, Tian Tian LI, Gang LIU a Peng FEI. Electrospun composite nanofiber mats of Cellulose@Organically modified montmorillonite for heavy metal ion removal: Design, characterization, evaluation of absorption performance. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [online]. 2017, **92**, 10–16. ISSN 1359835X. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesa.2016.10.034
- [16] ZHU, Runliang, Qingze CHEN, Qing ZHOU, Yunfei XI, Jianxi ZHU a Hongping HE. Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. *Applied Clay Science* [online]. 2016, **123**, 239–258. ISSN 01691317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2015.12.024
- [17] BURAKOV, Alexander E., Evgeny V. GALUNIN, Irina V. BURAKOVA, Anastassia E. KUCHEROVA, Shilpi AGARWAL, Alexey G. TKACHEV a Vinod K. GUPTA. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* [online]. 2018, **148**(August 2017), 702–712. ISSN 10902414. Dostupné z: doi:10.1016/j.ecoenv.2017.11.034
- [18] UDDIN, Mohammad Kashif. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2017, **308**, 438–462. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2016.09.029
- [19] AKPOMIE, Kovo G. a Folasegun A. DAWODU. Potential of a low-cost bentonite for heavy metal abstraction from binary component system. *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences* [online]. 2015, **4**(1), 1–13. ISSN 23148535. Dostupné z: doi:10.1016/j.bjbas.2015.02.002
- [20] LIN, Su-hsia a Ruey-shin JUANG. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. 2002, **92**(2), 315–326.
- [21] AKPOMIE, Kovo G. a Folasegun A. DAWODU. Treatment of an automobile effluent from heavy metals contamination by an eco-friendly montmorillonite. *Journal of Advanced Research* [online]. 2014, **6**(6), 1003–1013. ISSN 20901232. Dostupné z: doi:10.1016/j.jare.2014.12.004
- [22] IJAGBEMI, Christianah Olakitan, Mi Hwa BAEK a Dong Su KIM. Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2009, **166**(1), 538–546. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2008.11.085
- [23] NGULUBE, Tholiso, Jabulani Ray GUMBO, Vhahangwele MASINDI a Arjun MAITY. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review. *Journal of Environmental Management* [online]. 2017, **191**, 35–57. ISSN 10958630. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2016.12.031
- [24] CAROLIN, C. Femina, P. Senthil KUMAR, A. SARAVANAN, G. Janet JOSHIBA a Mu NAUSHAD. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2017, **5**(3), 2782–2799. ISSN 22133437. Dostupné z: doi:10.1016/j.jece.2017.05.029

- [25] KLIKA, Zdeněk, Jana SEIDLEROVÁ, Marta VALÁŠKOVÁ, Christiana KLIKOVÁ a Ivan KOLOMAZNÍK. Uptake of Ce(III) and Ce(IV) on montmorillonite. *Applied Clay Science* [online]. 2016, **132–133**, 41–49. ISSN 01691317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2016.05.012
- [26] AKPOMIE, K.G. a F.A. DAWODU. Physicochemical analysis of automobile effluent before and after treatment with an alkaline-activated montmorillonite. *Journal of Taibah University for Science* [online]. 2015, **9(4)**, 465–476. ISSN 16583655. Dostupné z: doi:10.1016/j.jtusci.2014.10.005
- [27] ABDELLAOUI, Youness, María Teresa OLGUÍN, Mohamed ABATAL, Bassam ALI, Sosimo Emmanuel DÍAZ MÉNDEZ a Arlette A. SANTIAGO. Comparison of the divalent heavy metals (Pb, Cu and Cd) adsorption behavior by montmorillonite-KSF and their calcium- and sodium-forms. *Superlattices and Microstructures* [online]. 2018. ISSN 10963677. Dostupné z: doi:10.1016/j.spmi.2017.11.061
- [28] KOTLÁŘOVÁ, Ivana a Jana SEIDLEROVÁ. Studies of Strontium Ions Sorption From Aqueous Solutions. *Advanced science letters* [online]. 2016, **22(3)**, 711–713. Dostupné z: <https://www.ingentaconnect.com/contentone/asl/2016/00000022/00000003/art00026>
- [29] MADEROVA, Z., E. BALDIKOVA, K. POSPISOVA, I. SAFARIK a M. SAFARIKOVA. *Removal of dyes by adsorption on magnetically modified activated sludge* [online]. 2016. ISSN 17352630. Dostupné z: doi:10.1007/s13762-016-1001-8
- [30] TILKOVÁ, A., O. MOTYKA a J. SEIDLEROVÁ. Phosphate removal using non-modified and magnetically modified montmorillonite. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* [online]. 2016, **16(8)**, 7836–7839. ISSN 15334899. Dostupné z: doi:10.1166/jnn.2016.12561
- [31] VEREŠ, Ján. Removal of Nickel By Natural and Magnetically Modified Bentonite. *Water Treatment Technologies for the Removal of High-Toxicity Pollutants* [online]. 2010, 289–294. Dostupné z: https://scihub.tw/https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-90-481-3497-7_30
- [32] VALÁŠKOVÁ, Marta, Marianna HUNDÁKOVÁ, Kateřina Mamulová KUTLÁKOVÁ, Jana SEIDLEROVÁ, Pavla ČAPKOVÁ, Erich PAZDZIORA, Kateřina MATĚJOVÁ, Martin HEŘMÁNEK, Volker KLEMM a David RAFAJA. Preparation and characterization of antibacterial silver/vermiculites and silver/montmorillonites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* [online]. 2010, **74(22)**, 6287–6300. ISSN 00167037. Dostupné z: doi:10.1016/j.gca.2010.08.025
- [33] SAFARIK, Ivo a Mirka SAFARIKOVA. *One-step magnetic modification of non-magnetic solid materials* [online]. 2014. Dostupné z: doi:10.3139/146.111009
- [34] SAFARIK, Ivo, Katerina HORSKA, Kristyna POSPISOVA a Mirka SAFARIKOVA. One-step preparation of magnetically responsive materials from non-magnetic powders. *Powder Technology* [online]. 2012, **229**, 285–289. ISSN 00325910. Dostupné z: doi:10.1016/j.powtec.2012.06.006
- [35] *Chemický rozbor ocelářské struzky: Stanovení kyslíčnicku železnatého titrační*. ČSN 72 2041 ČÁST 11. 1977.
- [36] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. třetí, upr. Ostrava: nakladatelství Pavko, 2016. ISBN 978-80-86369-22-8.

- [37] VAN GRIEKEN, René a Eva MARGUI. *X-Ray Fluorescence Spectrometry and Related Techniques*. B.m.: Momentum Press, 2013. ISBN 9781606503911.
- [38] SOP, Postup C N T. SILIKÁTOVOU MATRICÍ PRO ANALÝZU CELKOVÉHO OBSAHU KOVŮ METODAMI AAS A ICP-AES. 2010, 5–9.
- [39] POLEDNÍKOVÁ, Veronika. *Český med a jeho prvkové složení* [online]. B.m., 2018. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Dostupné z: https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/42079/poledníková_2018_dp.pdf?sequence=1
- [40] Ministerstvo Zdravotnictví České Republiky. Atomová eminsní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem. In: *Český Lékopis 2017*. Praha: Grada Publishing, 2017, s. 166–168. ISBN 978-80-271-0500-7.

7 Seznam obrázků

Obrázek 1 Schématické zobrazení tetraedru $[\text{SiO}_4]^{-4}$ (upraveno podle Valášková, 2012)...	- 3 -
Obrázek 2 Idealizovaná hexagonální síť tetraedrů (upraveno podle Valášková, 2012)	- 4 -
Obrázek 3 Schématické znázornění oktaedru MA6n – (upraveno dle Weiss, 2006)	- 5 -
Obrázek 4 Idealizovaná oktaedrická síť (upraveno dle Valášková, 2012).....	- 6 -
Obrázek 5 Idealizovaná struktura montmorillonitu (upraveno podle Weiss, 2006).	- 12 -
Obrázek 6 AES-ICP	- 26 -
Obrázek 7 hmotnostní koncentrace prvků pro poměr pevné a kapalné fáze 0,01 g Mt/100ml... - 30 -	
Obrázek 8: závislost hmotnostní koncentrace vylouženého draslíku na poměru pevné a kapalné fáze	- 31 -
Obrázek 9 Závislost hmotnostní koncentrace vylouženého sodíku na poměru pevné a kapalné fáze	- 32 -
Obrázek 10 Závislost hmotnostní koncentrace vylouženého vápníku na poměru pevné a kapalné fáze	- 33 -
Obrázek 11 Závislost hmotnostní koncentrace vylouženého hořčíku na poměru pevné a kapalné fáze	- 34 -
Obrázek 12 Závislost hmotnostní koncentrace vylouženého křemíku na poměru pevné a kapalné fáze.....	- 35 -
Obrázek 13 Důkaz magnetických vlastností MMt	- 37 -
Obrázek 14 hmotnostní koncentrace vybraných prvků v MMt.....	- 38 -
Obrázek 15 hmotnostní koncentrace Si v MMt	- 39 -
Obrázek 16 hmotnostní koncentrace železa v MMt.....	- 40 -

8 Přílohy

Tabulka 7: naměřené hodnoty AES-ICP s uvedenými nejistotami

Označení vzorku	K	Na	Ca	Mg
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
M1	0,24±0,02	0,52±0,04	1,4±0,1	0,34±0,02
M2	0,43±0,03	0,19±0,02	0,61±0,04	0,37±0,03
M3	0,72±0,05	0,34±0,02	0,68±0,04	0,37±0,03
M4	0,77±0,05	0,56±0,04	1,00±0,06	0,64±0,04
M5	0,27±0,02	0,28±0,02	1,29±0,08	0,20±0,02
M6	0,61±0,04	0,25±0,02	0,62±0,04	0,37±0,03
M7	1,04±0,07	0,49±0,03	1,34±0,08	0,72±0,05
M8	1,8±0,1	0,90±0,06	1,9±0,2	3,5±0,3
M9	0,46±0,03	0,19±0,02	0,37±0,03	0,34±0,02
M10	0,64±0,04	0,25±0,02	0,79±0,05	0,57±0,04
M11	1,03±0,07	0,42±0,03	1,08±0,07	1,08±0,07
M12	1,6±0,1	1,09±0,07	2,7±0,2	1,8±0,1
MMt1	0,77±0,05	0,03±0,02	0,24±0,02	0,07±0,01
MMt2	0,47±0,03	0,74±0,05	0,26±0,02	0,11±0,01
MMt3	0,72±0,05	1,40±0,09	0,44±0,03	0,20±0,02
MMt4	1,20±0,08	2,8±0,2	0,85±0,06	0,48±0,03

Označení vzorku	Si	Al	Ti	Fe
	[mg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]
M1	0,17±0,01	<10	<10	<10
M2	0,26±0,02	<20	<10	<20
M3	0,51±0,03	<20	<10	20
M4	1,02±0,07	<20	<10	<10
M5	0,25±0,02	<20	<10	<10
M6	0,72±0,05	<20	<10	<20
M7	1,16±0,07	<20	<10	<20
M8	2,6±0,2	41	<10	<10
M9	0,26±0,02	<20	<10	<10
M10	0,84±0,05	<20	<10	<20
M11	2,1±0,2	<20	<10	<20
M12	4,0±0,3	<20	<10	<10
MMt1	0,12±0,08	<10	<10	10±6
MMt2	1,7±0,1	<10	<10	80±5
MMt3	2,9±0,2	<10	<10	30±2
MMt4	5,2±0,4	30,1	<10	36±3